АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

62794—65395

*

№ 19 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

P

Рес

62794
ми
la
C l
79-
Ст
с ос
меры
сы,
мент
62795
ре
E
(п
Ис
62796
то
di
ше
69
Ис

62797
op
he
K
19
Pa
«Org
нап
нит
62798
Х
К
хим
6279
ла
пр
М
м
К
1950
6280
18
19

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Chem. R 1957 №№ 62794—68074

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

Рефераты 62794—65395 № 19 10 октября 1957 г.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

62794. **Приложения статистики к физическим и химическим исследованиям. Клавье** (Applications de la statistique à des recherches physiques et chimiques. Clavier Alain), Chimie et industrie, 1957, **77**, № 1, 79—90; № 2, 297—311 (франц.; рез. англ., исп.)

Статья написана для н.-и. работников; знакомит с основными понятиями статистики, приведены примеры ее приложения, в частности рассмотрены вопросы, относящиеся к вычерчиванию кривой по экспериментальным результатам. Д. Т.

62795. **Путь бумаги из Китая в Швецию. Черс** (Papperets vandring från Kina till Sverige. Kers Nils Erik), Graf. faktorstidn., 1957, **44**, № 5, 132—138 (шведск.)

Исторический очерк; 5 илл. Д. Т.

62796. **Изобретение и развитие химических лабораторных штативов и зажимов. Хойкас** (De uitvinding en ontwikkeling van chemische statieven en klemmen. Hooykaas R.), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 7, 69—72 (гол.)

Исторический очерк (до 1838 г.). 8 илл.; библ. 18 назв. Д. Т.

62797. **Некоторые мысли Вильгельма Оствальда об организации науки. Кёрбер** (Einige Gedanken Wilhelm Ostwalds zur Organisation der Wissenschaft. Körber Hans-Günther), Forsch. and Fortschr., 1957, **31**, № 4, 97—103 (нем.)

Рассматривается содержание рукописи Оствальда «Organisation der Wissenschaft». Рукопись на 56 стр., написана ~1910 г.; осталась неопубликованной; хранится в Берлинской германской АН. Д. Т.

62798. **Иван Алексеевич Каблуков. Соловьев Ю. И.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 2, 246—247

К столетию со дня рождения выдающегося физикохимика И. А. Каблукова (1857—1942). Д. Т.

62799. **Исследования академика С. С. Наметкина в области химии алициклических углеводородов и их производных. Левина Р. Я., Юрьев Ю. К.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1956, № 2, 121—133

К 80-летию со дня рождения С. С. Наметкина (1876—1950). Краткий очерк. Д. Т.

62800. **Ирен Кюри. [Некролог]. Гледич** (Irène Curie 1897—1956. Gleditsch Ellen), Fra fys. verden, 1957, **19**, № 1, 7—14 (норв.)

62801. **Памяти профессора Йожефа Варга. Биртлер** (Professor Dr. Josef Varga zum Gedächtnis. Birthler R.), Chem. Technik, 1957, **9**, № 5, 319 (нем.)

Й. Варга (ум. 1956) — член Венгерской АН, директор Исследовательского ин-та высоких давлений, исследователь в области гидрирования угля и нефти. Д. Т.

62802. **Джордж Гомори, ведущий гистохимик. Лилли** (George Gomori, leading histochemist. Lillie R. D.), Science, 1957, **125**, № 3251, 728 (англ.)

Некролог Дж. Гомори (1904—1957, Чикагский ун-т). Краткая характеристика его научных исследований. Д. Т.

62803. **70-летие профессора П. М. Силина. Бретшнейдер, Драховская, Гойдем, Копецкий, Мирчев, Шандера** (Profesor P. M. Silin sedmdesátníkem. Bretschneider R., Drachovska M., Hojdem B., Kopecký R., Mirčev A., Šandera K.), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 5, 97—98 (чешск.)

П. М. Силин (род. 1887) — профессор Московского технологич. ин-та пищевой пром-сти, видный исследователь в области технологии свеклосахарного произ-ва. Д. Т.

62804. **60-летие Йозефа Вашатко, члена Чехословацкой АН и Словацкой АН, лауреата Государственной премии.**— (Akademik ČSAV a SAV Jozef Vašátko, laureát štátnej ceny, šesťdesiatročný.—), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 1, 3—6 (словацк.)

См. также РЖХим, 1957, 40181, 40182. Д. Т.

62805. **60-летие члена Чехословацкой АН Рудольфа Лукеша.**— (Akademik ČSAV Rudolf Lukeš šesťdesiatročný.—), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 141—142 (словацк.)

Р. Лукеш (род. 1897) — исследователь в области органич. химии (Лаборатория гетероциклич. соединений Чехословацкой АН). Д. Т.

62806. **Ив Рене Нав.**— (Yves René Naves.—), Riechstoffe und Aromen, 1957, **7**, № 5, 129—130 (нем.)

К 30-летию (1927—1957) работы в пром-сти парфюмерного сырья И. Р. Нава (род. 1902), видного исследователя в области эфирных масел (Женева). Д. Т.

62807. **Анатолий Федорович Капустинский. Щидловский А. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 2, 248—249

К 50-летию со дня рождения. См. также РЖХим, 1957, 40187. Д. Т.

62808. **Александр Исаевич Шатенштейн. Петрянов И. В.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 3, 738—739

К 50-летию проф. А. И. Шатенштейна (род. 1906), зав. Лабораторией изотопных р-ций Физ.-хим. ин-та им. Карпова, видного исследователя в области неводных р-ров (кислотно-основные равновесия, водородный обмен). Д. Т.

62809. **О связи преподавания химии с физикой. Твердовский Н. П.,** Химия в школе, 1957, № 3, 22—25

Рассматриваются методич. вопросы школьного преподавания. Д. Т.

62810. **Политехническое обучение на уроках по теме «Химические производства». Ян Чэн-сян** (在上《有關化學生產的課》時我怎樣貫徹基本生產技術教育。楊成祥), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 1, 60—62 (кит.)

Методическая статья на основе опыта автора. Д. Т.

62811. **Как обеспечить повторение материала по химии в неполной средней школе. Би Шо** (怎樣鑽研中學化學教材中的習題. 畢碩), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 1, 43—45 (кит.)

62812. **О нахождении химической формулы вещества. Панин П. С.,** Химия в школе, 1957, № 3, 29—30

Предлагается прием, упрощающий расчеты (исключается предварительное определение простейшей ф-лы). Д. Т.

62813. **Об удельных весах элементов. Леднев В. И.,** Химия в школе, 1957, № 3, 77—78

Методическая консультация. Д. Т.

62814. **Глубина и методика изучения окислительно-восстановительных реакций в средней школе. Абкин Г. Л.,** Химия в школе, 1957, № 3, 26—29

Методическая статья. Д. Т.

62815. **Передовой опыт в проведении экскурсий по химии. Цветков Л. А.,** Химия в школе, 1957, № 3, 14—21

Приводятся методич. и др. данные из практики школьных учителей. Д. Т.

62816. **О связи преподавания химии с сельскохозяйственным производством. Алексеев В. В.,** Химия в школе, 1957, № 3, 55—61

Конкретные сведения на основе положительного опыта преподавателей химии средних школ Мелитопольского района (УССР). Д. Т.

62817. **Пропаганда передового опыта и активная помощь учителям. Левашов В. И.,** Химия в школе, 1957, № 3, 47—55

Из опыта работы кабинета химии Краснодарского ин-та усовершенствования учителей по организации агрохим. кружков в средней школе. Приведена подробная программа работы кружка. Д. Т.

62818. **О связи преподавания химии с биологией. Комова Т. П.,** Химия в школе, 1957, № 3, 61—67

На основе положительного опыта автора приводятся конкретные данные о практике введения элементов растениеводства и агрохимии в школьное преподавание химии. Д. Т.

62819. **Изучение минеральных удобрений в химическом кружке. Рябова Д. И.,** Химия в школе, 1957, № 3, 40—45

Подробные методич. и организационные данные на основе четырехлетнего опыта автора. Д. Т.

62820. **Опыт по выращиванию высоких урожаев кукурузы. Мингазов И. Ф.,** Химия в школе, 1957, № 3, 71—72

Описан опыт по проверке эффективности различных удобрений на площади 4 *га*, проведенный в учебном порядке учащимися Камышлинского пед. уч-ща (Куйбышевская обл.). Отмечается полезность и выполнимость подобных опытов в сельской средней школе. Д. Т.

62821. **Экскурсия в сельскохозяйственное производство в связи с изучением темы «Нефть». Шевченко Т. Т.,** Химия в школе, 1957, № 3, 68—70

Приведены подробная методика проведения экскурсии, а также прописи для занятий хим. кружка (определение т-ры вспышки и уд. веса керосина, температуры застывания солидола и содержания воды в нем). Д. Т.

62822. **Прибор для получения газов. Солдатенков И. С.,** Химия в школе, 1957, № 3, 36—38

Схемы и описание прибора (2 варианта) для получения H_2, CO_2, H_2S, Cl_2, HCl, NH_3, окислов азота и др. газов. Д. Т.

62823. **Газификация угля в школьных опытах. Пацёрек** (Zgazowywanie węgla w doświadozeniach szkolnych. Paciorek Alojzy), Chem. szkole, 1955, **1**, № 2, 103—105 (польск.)

Описаны демонстрационные опыты получения CO, воздушного газа и водяного газа. Д. Т.

62824. **Реакция алюминотермии. Четвертнов П. М.,** Химия в школе, 1957, № 3, 39

Описание школьного опыта. Д. Т.

62825. **Химические опыты с электрической дугой. Кротков В. И.,** Химия в школе, 1957, № 3, 31—32

Описан школьный опыт восстановления CO_2 в CO, рекомендуемый для демонстрации на уроке и для занятий хим. кружка. Д. Т.

62826. **Демонстрация электропроводности расплавленных веществ и их электролиз. Вовк З. К., Иванченко А. С.,** Химия в школе, 1957, № 3, 39

Описание несложного прибора и демонстрационного опыта. Д. Т.

62827. **Демонстрация теплового эффекта работы теплообменника на действующих моделях. Чендров А. Д.,** Химия в школе, 1957, № 3, 33—36

Приведены схемы и описания двух лабораторных модельных установок. Д. Т.

62828. **Модельный глюкостат. Лоу** (Model glucostat. Lowe Harry J.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 304—306 (англ.)

Предлагается (для учебных целей) действующая гидростатич. установка (глюкостат), позволяющая иллюстрировать: 1) перенос глюкозы в клетки и из клеток в кишечнике, печени, почках; 2) содержание сахара в крови и моче в норме и при различных патологич. состояниях. Л. Броуде

62829. **Документация в области УФ-спектроскопии. Штейдле** (Zur Dokumentation in der UV-Spektroskopie. Steidle Walter), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 5, 284—290 (нем.)

Разработан код для записи на перфорированные по краям карты данных об УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$, lg $\varepsilon_{макс}$) и о характерных структурных признаках (характер и число циклов, кратных связей и заместителей) органич. соединений. Сортировкой перфокарт при помощи спиц можно произвести поиски: 1) всех соединений с заданным УФ-спектром; 2) всех соединений с заданными структурными признаками. Г. Влздуц

62830. **Двадцатипятилетие журнала «Успехи химии». Курсанов Д. Н., Серпинский В. В.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 657—658

Краткий обзор журнала за 1932—1956 гг. Д. Т.

62831 К. **Проблемы химии. Их основа, объяснение и решение. Тортолеро** (Problemas de química. Su fundamento, explicación y resolución. Tortolero N. Xavier. México, 1956, 110 p., 12.00 pesos) (исп.)

62832 К. **Алхимия. Холмиард** (Alchemy. Holmyard Eric John. Baltimore, Penguin Books, 1957, 281 pp., ill., 85 c.) (англ.)
История и основные концепции. Д. Т.

62833 К. **Столетие Общества химического и стекольного производства в Усти над Лабой. 1856—1956. Сборник** (100 let Spolku pro chemickou a hutní výrobu v. Ústí nad Labem. 1856—1956. [Sborník]. Ústí nad Labem, Spolek chem. a hutní výrobu, 1956, 88 s., il.) (чешск.)

63834 К. **Биографический словарь химиков США на 1956 г. (промышленность, наука, преподавание). Изд. 4-ое. Ред. Даунс, Хейнс** (Chemical who's who, 1956. (4th ed.); biography in dictionary form of the leaders in chemical industry, research and education. Eds. Downs Winfield Scott, Haynes William. New York, Lewis Historical Publ. Co., 1956, 1283 pp., 17.50 doll.) (англ.)

63835 К. **Отчет о деятельности Польской академии наук. Ежегодник, 1955 г. Ред. Маевский** (Sprawozdania z czynności i prac PAN. Rocznik 1955. Red. Majewsky Kazimierz. Warszawa, 1957, 636 s., 100 zł.) (польск.)

63836 К. **Контрольные работы по курсу методики преподавания химии. Для студ.-заочн. IV курса фак. естествозн. пед. ин-тов. Полосин В. С.,** М-во просвещ. КазССР. Научно-метод. кабинет по заочн. обучению учителей. Алма-Ата, 1957, 22 стр.

63837 К. **Основы химической технологии. Книга для учителя. Эпштейн Д. А.,** М., Акад. пед. наук РСФСР, 1957, 223 стр., илл., 8 р. 20 к.

63838 К. **Введение в химию. Т. 1, 2, 3. Риттер** (Introducción a la química. Vol. 1, 2, 3. Ritter Howard L. Barcelona, Ed. Reverte, 1956, 480 pp., il. 280,00 ptas) (исп.)

63839 К. **Химические расчеты. Мори** (化學計算問題の研究. 森一郎. 山海堂, 198 頁, 150 圓, Санкайдо, 1954, 198 стр., 150 иен (японск.)

63840 К. **Химия и минералогия. Для педагогических училищ по подготовке учителей начальной школы и воспитательниц дошкольных учреждений. Петру, Камарадова, Бауэр.** Перев. со словацк. (Vegytan és ásványtan a nemzeti iskolák tanítóit és az óvónőket képző pedagógiai iskolák számára. Petrů František, Kamarádová Mária, Bauer Jaroslav. Szlovákbol ford. Bratislava, SPN, 1956, 418 l., ill., 11.45 Kčs.) (венг.)

63841 К. **Химия. Учебник для 8—10 классов средней школы. Изд. 3-е. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А.** М., Учпедгиз, 1957, 424 стр., илл., 4 р. 85 к.

63842 К. **Химия. Учебник для 9-го класса средней школы. Ходаков Ю. В., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А.** Перев. с русск. (Хімія. Підручник для 9-го кл. середн. школи. Ходаков Ю. В., Цвєтков Л. О., Шаповаленко С. Г., Епштейн Д. А. Перекл. з рос. Київ, «Рад. школа», 1956, 159 стр., іл., 1 крб. 85 коп.) (укр.)

63843 К. **Немецко-французский химический словарь. Слова и выражения, часто встречающиеся в немецких текстах. Корнюбер** (Dictionnaire chimique allemand — français. Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes de langue allemande. Cornubert Raymond. Paris, Dunod, 1956, xvi, 235 p. 1 660 fr.) (франц.)

См. также: Периодич. закон 62978. Периодич. система и токсичность соединений элементов 21881Бх. Новый изотоп 63007. Классификация: сланцы 64286; присадки к маслам 64426. История: древняя металлургия 63766; керамика 64062; цемент 64166. Институты: хим. действие γ-лучей 63847; гигиена труда и профзаболевания 65388. Ассоциации: уголь 64281. Конференции: газовая динамика в аэротермохимии 63137; электрохимия 63182; химия атмосферы 63310; борьба с атмосф. загрязнениями 63364; бетон 64185; пластмассы 64703; пивоварение 65070; синтетич. дубители 65175; электролитич. покрытия 65217; ингибиторы коррозии 65227; проблема белка 20921Бх. Учебная лит-ра; керамика и огнеупоры 64102; химия и технол. органич. красителей 64531; синтез витаминов 64595; термодинамика 65288. Справочные издания: Польская Фармакопея 64593. Применение вычислит. машин 62916, 65337.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

62844. **Методы определения молекулярного веса. Токажевский** (Metody oznaczania ciężarów cząsteczkowych. Tokarzewski Ludomir), Chemik, 1957, **10**, № 3, 86—88 (польск.)

62845 К. **Совещание в Галле (Заале) по прикладной физике, происходившее 3—4 сентября 1954 г. Гёрлих, Фойгт** (Arbeitstagung angewandte Physik. Vom 3. bis 4. September 1954 in Halle (Saale). Phys. Ges. DDR. Red. Görlich P., Voigt J. Leipzig, Akad. Verlagsges. Geest und Portig, K.-G., 1955, 87 S., ill.) (нем.)
Среди докладов помещены следующие: Коккель (Kockel B.), Основное состояние молекулы водорода; Лейст (Leist M.), Новая теория электропроводности конц. р-ров сильных электролитов; Шмутцер (Schmutzer E.), Влияние кообъема на активность и диффузию в р-рах сильных электролитов; Больц (Bolz H.-M.), Регистрирующий ИК-спектрофотометр; Небе (Nebe W.), Интерферометр для рудничного газа. В. Ш.

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

62846. **Ротационные и собственные уровни ядер Tu^{169} и Lu^{175}. Хатч, Бём, Мармьер, Дю-Монд** (Rotational and intrinsic levels in Tm^{169} and Lu^{175}. Hatch E. N., Boehm F., Marmier P., DuMond J. W. M.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 745—752 (англ.)
С помощью γ-спектрометра с изогнутым кристаллом, β-спектрометра с круговой фокусировкой для малых энергий изучены уровни Tu^{169}, возбуждаемые при электронном захвате Yb^{169} с $T_{1/2}$ 31 день, уровни Lu^{175}, возбуждаемые при β-распаде Yb^{175} с $T_{1/2}$ 4,2 дня, и электронном захвате Hf^{175}. Уровни с E 8,42; 118,20; 138,95; 316,19; 379,31 и 472,91 *кэв* образуют ротационную полосу. Обсуждаются некоторые свойства уровней и вероятности переходов в свете коллективной модели. Приведены схемы уровней Tu^{169} и Lu^{175}.
Резюме авторов

62847. **Сравнение методов измерения массы, основанных на измерении ионизации. Добовишек** (Comparison of the methods for mass determination based on the range of ionisation measurement. Dobovišek B.), Repts «J. Stefan» Inst., 1955, **2**, 39—45 (англ.)

Сравнивается точность трех методов измерения масс частиц, попадающих в ядерную эмульсию. Г. С.

62848. **Реакция Be^9 (γ, n) Be^8 в области средних энергий.** Эдж (The (γ, n) reaction in Be^9 at intermediate energies. Edge R. D.), Nuclear Phys., 1956, **2**, № 4, 485—495 (англ.)

Измерялось сечение р-ции Be^9 (γ, n) Be^8 для монохроматич. γ-лучей в интервале E 2,6—8,1 *Мэв*. Результаты автора подтверждают наличие широкого резонанса сечения в области 10 *Мэв*, который существует наряду с «гигантским резонансом» при 18 *Мэв* и не может быть объяснен дипольными колебаниями ядра. О. Брилль

62849. **Верхний предел времен жизни возбужденных состояний Fe^{56} и Ti^{46}.** Бертолини (Upper limit for the lifetimes of excited states of Fe^{56} and Ti^{46}. Bertolini G.), Nuclear Phys., 1956 (1957), **2**, № 6, 660—664 (англ.)

Методом запаздывающих совпадений измерен верхний предел времен жизни двух возбужденных состояний Fe^{56}, образующихся в результате β^+-распада, Co^{56}, и 1-го возбужденного состояния Ti^{46}. Измерение велось с помощью люминесцентных счетчиков. Верхний предел обоих времен жизни найден равным $2 \cdot 10^{-11}$ сек. В. Шахбазян

62850. **Изомерное состояние W^{181}.** Бьюро, Хаммер (Isomeric state of W^{181}. Bureau A. J., Hammer C. L.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 1006—1011 (англ.)

Изомерное состояние W^{181} образуется при р-ции W^{182} (γ, n). Энергия и средний $T_{1/2}$ изомерного состояния найдены равными соответственно 366 ± 4 *кэв*. и $14{,}4 \pm 0{,}3$ μ сек. Эти эксперим. данные указывают на то, что переход имеет смешанную мультипольность $E1\,28\% + M2\,72\%$. Измерение ведется с помощью люминесцентного счетчика и анализатора импульсов. С целью проверить пригодность метода измерения $T_{1/2}$ проводятся измерения $T_{1/2}$ метастабильных состояний Zn^{67} и Y^{88}, возбужденных рентгеновскими лучами, причем $T_{1/2}$ оказываются равными $9{,}4 \pm 0{,}3$ и 305 ± 6 μ сек соответственно. В. Филиновский

62851. **Отношение дейтронов к протонам в фотоядерных реакциях, определенное методом счета зерен.** Форкман (The ratio of deuterons to protons in photo-nuclear reactions determined by the method of grain-counting. Forkman Bengt), Arkiv fys., 1956, **11**, № 3, 265—275 (англ.)

62852. **Об аннигиляции позитронов в металлах.** Карпман В. И., Фишер И. З., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 6, 1212—1214

Проводится расчет времени жизни позитрона, аннигилирующего на свободных электронах в металле. Показано, что время жизни τ определяется ф-лой: $\tau = (m / \pi^2\alpha^3\hbar)\,(m / \mu)^{8/3}\,(3N / \pi)^{2/3}$, где $N = \nu \cdot 10^{22}$; μ—эффективная масса электрона, а $1 \leqslant \nu \leqslant 10$. При $m \approx \mu$ и $\nu \approx 5$ ф-ла приводит к значению $\tau \approx 1 \cdot 10^{-10}$ сек., что согласуется с эксперим. данными. Г. Соколик

См. также: Радиоактивные изотопы 63020—63067

АТОМ

Редактор . *М. Яшин*

62853. **Электронные конфигурации атомов.** Келлер (Configuracion electronica de los atomos. Keller J.), Ciencia (México), 1956, **16**, 4-6, 86—88 (исп.: рез. франц.)

Предложен графич. метод нахождения распределения электронов атомов в нормальном состоянии. По оси ординат откладывают главные квантовые числа, а по оси абсцисс — азимутальные квантовые числа. Таким образом, горизонтальные линии на графике соответствуют различным электронным слоям, а квадраты — состояниям атома. Диагонали, пересекающие все квадраты, для которых $n + l =$ const, дают искомое распределение электронов при допущениях: что реализуются только физически возможные состояния, и электроны распределяются, вначале заполняя состояние, для которого «диагональное» число $(n + l)$ минимальное, а для данного $(n + l)$ — состояние с минимальным n. К. Петров

62854. **Рассеяние быстрых нейтральных частиц. IX. Ne — Ar; Ar — Ne.** Амдур, Мейсон (Scattering of high velocity neutral particles. IX. Ne — A; A — Ne. Amdur I., Mason E. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 632—634 (англ.)

Исследовалось рассеяние атомов Ne (500—2100 *эв.*) в Ar и Ar (500—2100 *эв.*) в Ne. Потенциал взаимодействия атомов Ne — Ar, выведенный из этих опытов, выражается ф-лой $V(r) = 1{,}01 \cdot 10^{-9}\, r^{-9{,}18}$ *эрг* при $1{,}91A < r < 2{,}44A$, которая согласуется с ф-лой, полученной путем комбинации потенциалов взаимодействия систем Ne — Ne и Ar — Ar. Потенциальная кривая системы Ne — Ar, выведенная из опытов по рассеянию, хорошо экстраполируется соответствующей кривой для больших расстояний между частицами, полученной из измерений сжимаемости и вязкости газовой фазы и кристаллич. свойств твердой фазы. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 59896. Я. Фогель

62855. **Полосы поглощения рубидия в присутствии углеводородов.** Чэнь-Шан-и, Ефименко (Absorption bands of rubidium in the presence of hydrocarbons. Ch'en Shang-Yi, Jefimenko Oleg), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 256—262 (англ.)

Исследовано поглощение в парах Rb в присутствии паров различных углеводородов, и обнаружены вблизи первых 4 членов главной серии Rb диффузные полосы поглощения, расположенные как с длинноволновой стороны линий Rb (красные полосы (КП)), так и с коротковолновой (фиолетовые полосы (ФП)). КП наблюдаются при давлении паров углеводородов в несколько *мм* рт. ст. и т-ре ~150°. В большинстве случаев КП представляют одиночные абсорбционные максимумы. В отдельных случаях полосы являются широкими абсорбционными крыльями. КП характеризуются следующими закономерностями. 1. Для высших членов серии наблюдается линейная зависимость между $\Delta\nu_m$ (расстояние между центром линии и максимумом полосы; в случае абсорбционных крыльев — расстояние между линией и участком крыла, где интенсивность начинает резко уменьшаться) и поляризуемостью исследованных насыщ. углеводородов. 2. Для всех изученных углеводородов $\Delta\nu_m$ уменьшается с ростом порядка дублетов. 3. Для резонансных линий $\Delta\nu_m$, относящаяся к коротковолновой компоненте ($^2P_{3/2}$) дублета, для всех углеводородов больше $\Delta\nu_m$, относящейся к длинноволновой компоненте ($^2P_{1/2}$). Для второго члена серии $\Delta\nu_m$, относящаяся к $^2P_{3/2}$-компоненте, больше $\Delta\nu_m$, относящейся к $^2P_{1/2}$-компоненте, для легких углеводородов; в случае тяжелых углеводородов справедливо обратное правило. Для третьего члена серии $\Delta\nu_m$, относящиеся к $^2P_{3/2}$- и $^2P_{1/2}$-компонентам, примерно равны во всех случаях. 4. Ширина полос уменьшается с порядком дублетов. 5. Для данного дублета полосы с наименьшей $\Delta\nu_m$ наиболее интенсивны. ФП появляются при значительно более высоких т-рах. ФП значительно менее интенсивны и расположены от атомных

линий значительно дальше, чем КП. ФП наблюдаются лишь с коротковолновой стороны $^2P_{3/2}$-компоненты дублета. За исключением этана и пропана, ФП имеют 2 максимума. За исключением метана, расстояние между более интенсивным максимумом полосы и резонансной линией незначительно уменьшается с ростом мол. веса насыщ. углеводородов, а расстояние между слабым максимумом полосы и резонансной линией незначительно увеличивается с ростом мол. веса. Во всех случаях, за исключением метана, ФП весьма уширены. Качественно обсужден механизм возникновения КП и ФП. К. Петров

62856. **Исследование явления самопоглощения на компонентах сверхтонкой структуры. Туркин Ю. И.,** Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 290—297

Исследовано влияние условий возбуждения в разрядной трубке с полым катодом на изменение относительных интенсивностей компонент сверхтонкой структуры линий Tl, Kr и Cu. В установке для измерения величины поглощения использовались две газоразрядные трубки со сквозными полыми катодами, охлаждаемыми водой или жидким кислородом. Обработка спектрограмм проводилась методом фотографич. фотометрии с использованием марок почернения, которые наносились при помощи платинового ослабителя. Замечено, что при возрастании силы разрядного тока поглощение растет в неразложенных линиях, причем величина поглощения зависит от рода рабочего газа (в атмосфере Ar поглощение сильнее, чем в He). Различные линии дают различное поглощение. Для компонент сверхтонкой структуры, различных по интенсивности, поглощение также неодинаково. Для изотопич. и магнитных компонент отношение интенсивностей соответствует теоретическому лишь при очень малых токах. Обнаружено аномальное изменение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры линий Tl 3775,7 и 2767,8A, которое не может быть объяснено эффектом самопоглощения. Обсуждаются возможные причины аномалии. Н. Яшин

62857. **Электрический квадрупольный момент ядра K^{39}. Сирис** (Nuclear electric quadrupole moment of K^{39}. Series G. W.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 1128 (англ.)

Полный анализ сверхтонкой структуры состояния $5^2P_{3/2}$ в слабом и сильном магнитных полях привел к значению $Q(K^{39}) = +(0{,}11_3 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-24}$ *см²*. Б. Шахбазян

62858. **Исследование сверхтонкого расщепления уровней $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$ основного состояния Y^{89} методом резонанса в атомном пучке. Эренштейн, Фрикке, Копферман, Пенделин** (Untersuchung der Hyperfeinstrukturaufspaltung der beiden Grundzustände $^2D'_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Y^{89} mit der Atomstrahlresonanzmethode. Ehrenstein Dieter v., Fricke Gerhard, Kopfermann Hans, Penselin Siegfried), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 8, 255—256 (нем.)

При помощи аппаратуры, описанной ранее (Rabi I. I. и др., Phys. Rev., 1938, 53, 318), исследована сверхтонкая структура уровней $^2D_{3/2}$ и $^2D_{5/2}$ основного состояния Y^{89}. Для уровня $^2D_{3/2}$ (переходы $F=1$, $m_F = 0 \to F=2$, $m_F=-1$ и $F=2$, $m_F=0 \to F=1$, $m_F=1$) расщепление при $H_C=0$ равно $114{,}72 \pm 0{,}2$ *Мгц*, для уровня $^2D_{5/2}$ (переход $F=2$, $m_F=0 \to F=3$, $m_F=-1$) $88{,}63 \pm 0{,}6$ *Мгц*. Определены величины постоянной магнитного взаимодействия (A-фактор): $A(^2D_{3/2}) = 57{,}36 \pm 0{,}1$, $A(^2D_{5/2}) = 29{,}54 \pm 0{,}2$ *Мгц*. Н. Яшин

См. также: Изотопия 62847.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *М. Е. Дяткина, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

62859. **Применение методов теории возмущений для квантовохимических исследований систем, построенных из одинаковых структурных единиц. Паунц** (The use of perturbation methods for quantum-chemical investigations of systems built up from identical units. Pauncz R.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 6, № 3-4, 399—421 (англ.; рез. русск.)

Рассмотрены системы, построенные из одинаковых структурных единиц, по методу возмущений (в приближении простого метода ЛКАО). В качестве невозмущенной системы рассматривается «молекула», состоящая из n изолированных тождественных структурных единиц, а в качестве возмущения — энергия взаимодействия между отдельными структурными единицами. В приближении ЛКАО матрица гамильтониана молекулы имеет вид I (при $n=4$):

$$\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{H}} = \begin{vmatrix} A & B & O & O \\ B & A & B & O \\ O & B & A & B \\ O & O & B & A \end{vmatrix}$$

Субматрицы A и B в матрице H представляют соответственно матрицу энергии изолированной структурной единицы и матрицу энергии взаимодействия двух соседних структурных единиц. Собственные векторы матрицы A (МО изолированной структурной единицы) обозначены через a , $j = 1, 2 \ldots e$. Поправка 1-го порядка к i-му уровню энергии отдельной структурной единицы равна $\varepsilon'_{ik} = 2(\vec{a}_i \; ; \; \vec{a} \;)\cos[k\pi/(n+1)]$. Взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии отдельных структурных единиц на n уровней. Найдены поправка 2-го порядка к уровню энергии, поправки 1-го и 2-го порядков к собственным векторам (МО) и к порядкам связей. Теория применяется к ряду полириленов, структурной единицей которых является молекула нафталина: к перилену, терилену и кватерилену. Расчет произведен для двух выборов отношения (λ) интегралов β для связи, соединяющей соседние структурные единицы, и связи внутри структурной единицы: $\lambda = 1$ и $\lambda = 0{,}8$. При $\lambda = 1$ вычисленные уровни энергии π-электронов весьма близки к уровням, вычисленным по простому методу МО без теории возмущений. С уменьшением λ возрастает вычисляемая длина связей, соединяющих отдельные структурные единицы, и увеличивается длина волны первой разрешенной полосы поглощения. Т. Ребане

62860. **Расчет многоцентровых интегралов, встречающихся при изучении строения молекул. I. Трехцентровые интегралы кулоновско-обменного типа с одинаковыми центрами. Майо, Берто, Бертье, Пюльман** (Calcul des integrales polycentriques relatives a l'étude des structures moléculaires. I. Intégrale tricentrique homonucléaire du type Coulomb-échange. Mayot Marcel, Berthod Hélène, Berthier Gaston, Pullman Alberte), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 9, 774—777 (франц.)

Предлагается метод расчета трехцентровых интегралов типа $(AA, BC) = U = \int \chi_A(1)\ \chi_A(1)\ (e^2/r_{12})\ \chi_B(2) \cdot \chi_C(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$ (χ — водородоподобные $2p$-атомные орбиты, перпендикулярные плоскости ABC; A, B, C — одинаковые атомы). Расчет интеграла U сводится к расчету интеграла Ω: $U = (Ze^2/2r_0)(1/\pi^2)\Omega$, $\Omega = (r_1{}^4 r_2{}^1/r_{12}) \cdot$

$\cdot \exp(-2r_1) \exp[-(R_1 + R_2)] \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 \, dr_1 dr_2 \sin \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_2 \, d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\varphi_1 d\varphi_2$, где центр координат лежит в A, r_1 и r_2, ϑ_1 и ϑ_2 — радиусы-векторы и полярные углы 1-го и 2-го электронов, r_{12} — расстояние между электронами 1 и 2, R_1 и R_2 — расстояние электрона 2 от B и C. $1/r_{12}$ разлагается в ряд по шаровым функциям, после чего проводится интеграция по угловым координатам 1-го электрона и в результате сохраняются только два члена ряда $\Omega = \Omega_0 + \Omega_2$, в каждом из которых проводится по рекуррентным ф-лам интеграция по r_1. Далее разлагают $\exp[-(R + R_2)]$ по функциям Лежандра. Коэф. этого разложения $A_n B_m$ зависят от r_2, α и β (α и β — радиусы-векторы центров B и C) и выражаются с помощью функций Бесселя. Использовав теорему сложения функций Лежандра, проводят интеграцию по φ_2, а затем по ϑ_2 получают выражение для Ω через $s(r)$ и $T(r)$ — бесконечные двойные ряды по $A_n B_m$, численные коэф. которых получаются в результате проведенной интеграции по углам. Ограничиваясь конечным числом членов в этих рядах, находят аналитич. выражения для Ω в функции параметров α, β и γ (γ — угол между радиусами-векторами α и β). Ограничиваясь двумя первыми членами рядов $S(r)$ и $T(r)$, авторы нашли U для 20 значений параметров α и β. Результаты указывают на медленную сходимость ряда для U и необходимость вычисления еще нескольких членов ряда. Н. Гамбарян

62861. **Движение электронов во вращающейся молекуле H_2. Эспе** (Electronic motion in the rotating H_2 molecule. Espe I.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 5, 1254—1257 (англ.)

Произведен расчет вклада электронов в молекуле H_2 в момент инерции. Вращение молекулы учитывалось как возмущение. Ур-ние Шредингера для электронов рассмотрено в системе координат, вращающейся вместе с молекулой с угловой скоростью Ω: $(H - \Omega L_z)\Psi = E\Psi$, где L_z — компонента вдоль оси вращения полного углового момента всех электронов. Методом теории возмущений найдена энергия вращения $E_r = {}^1/_2 I\Omega$, где момент инерции $I = 2\Sigma_n' |\langle 0 | L_z | n \rangle|^2 / (E_n - E_0)$; E_0 и E_n — энергии невозбужденного и возбужденного состояний невращающейся молекулы. Найдено также выражение магнитного поля H_N, образуемого вращающимися электронами у ядер. Величины I и H_N определяются в приближении потенциального потока электронов, для поля скоростей V которого $\nabla\rho\mathbf{V} - \Omega(\partial\rho/\partial\varphi) = 0$; $\mathrm{rot}\,\mathbf{V} = 0$; плотность распределения в основном состоянии $\rho(\mathbf{r}) = m \int \psi_0^2 \Sigma_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau$. Для H_N модель дает лишь часть, связанную с безвихревым движением электронов. Для определения потенциала поля скоростей Φ использован вариационный метод; определено $\Phi = c_1 xy + c_2 xy^3 + c_3 x^3 y + c_4 xy^5 + \ldots$ Волновая функция электронов в основном состоянии выбиралась в двух формах (Nordsieck A., Phys. Rev., 1940, 58, 310; Newell G. F., 1950, 78, 711). Со второй волновой функцией при межъядерном расстоянии $R = 1{,}14 a_H$ найдена доля, обусловленная безвихревым потоком: $I = 0{,}2422 \cdot 10^{-44}$ *эрг сек*^{2}/молекула. Опыт $(0{,}2703 \pm 0{,}0020) \cdot 10^{-44}$ *эрг сек*^{2}/молекула. Значение I определено также при $R = 1{,}3$ и $1{,}5\ a_H$. В согласии с опытом $I \approx (R/R_e)^l$; $l = 3{,}76 \pm 0{,}10$ (опыт $l = 3{,}40$). Найдено также $H_N / 2I \geqslant 9{,}8$ *гс*, (опыт $11{,}34 \pm 0{,}28$ *гс*, I — вращательный угловой момент). Т. Бирштейн

62862. **Сравнительные расчеты аллильного радикала по методу молекулярных орбит в приближении ЛКАО. Хигути** (Comparative calculations of LCAO-MOs of the allyl radical. Higuchi Jiro), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 151—156 (англ.)

С целью сопоставления различных вариантов метода МО (в приближении ЛКАО) произведен расчет π-электронов в $CH_2 = CH - CH_2$. МО имеют вид: $1b_1 = a_{11} \times (\chi_a + \chi_c) + a_{12}\chi_b$; $2b_1 = a_{21}(\chi_a + \chi_c) - a_{22}\chi_b$; $1a_2 = a_{33} \times (\chi_a - \chi_c)$. По методу самосогласованного поля с обменом, вычислены МО для состояний ${}^2A_2$, $(1b_1)^2 (1a_2)$; основное состояние $C_3H_5^+$ ${}^1A_1 (1b_1)^2$; основное состояние $C_3H_5^-$ ${}^1A_1 (1b_1)^2 (1a_2)^2$; возбуждение состояние $C_3H_5^-$ ${}^1A_1 (1b_1)^2 (2b_1)^2$; состояние ${}^2B_1 (1b_1)^2 (2b_1)$ C_3H_5; состояние ${}^2B_1 (1b_1)(1a_2)^2$ C_3H_5. МО для основного состояния C_3H_5 ${}^2A_2$ найдены также методом Бертье, Попла и Несбета, с самосогласованным полем без обмена, (метод Харти); по простому методу ЛКАО, без учета неортогональности. Потенциал ионизации электрона с орбиты $1a_2$ составляет 9,00 и 10,28 *эв* (опыт 8, 16 *эв*). Приведены диаграммы уравнений энергии аллильного радикала, вычисленных по методам МО и валентных связей с учетом и без учета взаимодействия конфигураций. Учет взаимодействия конфигураций заметно сказывается на положении отдельных уровней и приводит к результатам, совпадающим с результатами, полученными по методу валентных связей при учете ионных структур. Т. Ребане

62863. **О влиянии индуцированных зарядов на основное состояние π-электронной системы α,β-ненасыщенных карбонильных соединений. Поланский** (Über den Einfluß induzierter Ladungen auf den Grundzustand des π-Elektronensystems α,β-ungesättigter Carbonylverbindungen. Polansky O.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 91—107 (нем.)

Методом МО — ЛКАО рассматривается влияние зарядов, индуцированных заместителями, на сопряженную систему четырех π-электронов цепочки $C_{(1)} = C_{(2)} = C_{(3)} - O_{(4)}$ в α, β-ненасыщ. карбонильных соединениях. Возможность сопряжения π-электронов заместителя с π-электронами рассматриваемой цепочки не учитывается. Влияние заместителя учитывается только изменением кулоновских интегралов атомов C_1 и C_3 (у которых расположены индуцированные заряды Q_1 и Q_3). Принято $\alpha = \alpha + \omega_i 3$, $\omega_i = 0{,}71\,Q_i$ (при $Q > 0$) и $\omega_i = 0{,}55\,Q_i$ (при $Q_i < 0$). Кулоновский интеграл атома C_2 принят равным α, а атома O — равным $\alpha + 1{,}80\,\beta$. Влиянием замещения на величины резонансных интегралов пренебрегается. Расчеты произведены для 9 возможных различных типов распределения индуцированных зарядов Q_1 и Q_3, каждый из которых принимается равным либо 0, либо $\pm 0{,}55e$. Вычислены полная энергия π-электронов; энергия возбуждения первого π-электронного перехода; распределение π-зарядов; порядки π-связей и индексы свободных валентностей. Энергия делокализации увеличивается, когда электроотрицательные заместители ($Q_i > 0$) присоединяются к атому C_1, а электроположительные заместители — к атому C_3. Для всех 9 типов замещения полная π-электронная энергия рассматриваемой сопряженной цепочки остается меньшей, чем сумма π-электронных энергий этилена и формальдегида. Электроотрицательные заместители понижают энергию возбуждения первого π-электронного перехода, электроположительные повышают ее. Вычисленные порядки π-связей для всех 9 типов замещения колеблются мало. Малое расстояние $C_1 = C_2$ 1,25 1,30 A предсказывается при $Q_1 = Q_3 = -0{,}55e$, а малое расстояние $C_3{=}O_4$ (~1,25 A) при $Q_1 = -0{,}55\,e$, $Q_3 = +0{,}55\,e$. Малое значение индекса свободной валентности имеет атом C_2. Т. Ребане

62864. **Диамагнитная восприимчивость метана и иона аммония. Венкатачалам, Кабади** (The diamagnetic susceptibilities of methane and the ammonium ion. Venkatachalam K. A., Kabadi M. B.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 740—741 (англ.)

Диамагнитная восприимчивость CH_4 рассчитывается на основе метода валентных схем (ВС) с учетом ионных структур → C^-H^+, вес которых определяется из дипольного момента связи C—H, (0,04 *D*). При направлении момента C^+H^- $\chi = -21{,}11 \cdot 10^{-6}$, а при $C^- H^+$ $\chi = -18{,}66 \cdot 10^{-6}$ (опыт $-12{,}2 \cdot 10^{-6}$). Для NH_4^+ расчет методом ВС без ионных структур дает для $\chi = -24{,}89 \cdot 10^{-6}$. При включении в волновую функцию ионной части принималось, что ионный характер связи N — H равен 20% с полярностью в направлении N^-—H^+. При этом найдено $\chi = -13{,}4 \cdot 10^{-6}$ (опыт $-13{,}3 \cdot 10^{-6}$).

Н. Гамбарян

62865. **О реакционной способности некоторых замещенных хинона. Паолони** (Sulla reagibilità di alcuni chinoni sostituiti. Paoloni Leonello), Rend. Ist. super. sanita, 1956, **19**, № 7-8, 587—597 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для хинона и его моно- и диалкилзамещен. рассчитаны мол. диаграммы и энергии поляризации при электрофильном, радикальном и нуклеофильном замещении. Расчет произведен по теории возмущений, причем в качестве нулевого приближения использовались результаты для хинона. Для интегралов α и β принято $\alpha_O = \alpha_C + 1{,}2\beta_C$, $\beta_{C-O} = 2\beta_{CC}$. Замещение у углеродного атома «К» учитывалось уменьшением соответствующего кулоновского интеграла αC_K на 0,1β. В 2,6-дизамещ. был увеличен на 0,1β с целью объяснить реакционную способность 2,6-дизамещ. по сравнению с 2,3- и 2,5-дизамещ. Для 1-монозамещ. индекс свободной валентности максимален, а нуклеофильная энергия поляризации минимальна для C в положении 5. Для дизамещ. индекс свободной валентности уменьшается в ряду (R_2R_3), (R_2R_5), (R_2R_6). Электрофильная и радикальная энергии поляризации увеличиваются при переходе от (R_2R_5) к (R_2R_3) и (R_2R_6), а нуклеофильная — при переходе от (R_2R_3) к (R_2R_5) и (R_2R_6). Выводы о наибольшей активности C_5 в монозамещ. и относительной активности дизамещ. хинона согласуются с опытом. Рассчитана энергия первого $\pi - \pi$-перехода для различных положений заместителей в согласии с опытными данными по спектрам метилзамещ. хинона.

Е. Никитин

62866. **Спектры комплексов металлов переходных групп типа $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$. Гриффит, Оргел** (Spectra of transition-metal complexes of the type $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$. Griffith J. S., Orgel L. E.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4981—4983 (англ.)

Вычислены энергии длинноволновых переходов в комплексах типа $[Co(NH_3)_5Hal]^{2+}$ в предположении, что эти комплексы имеют конфигурацию правильного октаэдра. Величина расщепления верхнего уровня $(t_{2g})^5 (e_g)^1$ на два трижды вырожденных подуровня ^1T_g и $^1T_{2g}$ оказалась приблизительно вдвое больше экспериментально найденной. Это расхождение авторы приписывают неточности приближенного расчета и неучитываемому уменьшению значений параметров свободного центрального иона при переходе к комплексному иону. При наличии искажения октаэдрич. конфигурации иона в сторону тетрагон. симметрии нижние возбужденные уровни расщепляются, причем расщепление первого из них больше, чем второго.

В. Алексанян

62867. **Электростатическая модель для расчета параметра поля аддендов в октаэдрических комплексах. Бострул, Йёргенсен** (The electrostatic model for calculation of the ligand field parameter of octahedral complexes. Bostrup Ole, Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1501—1503 (англ.)

Рассмотрены имеющиеся в литературе различные попытки применения электростатич. модели для расчета параметра поля аддендов. Подчеркивается, что при расчете нельзя пользоваться водородоподобными *d*-функциями, которые значительно отклоняются от действительных значений (функции Хартри) вблизи и вдали от ядра, и учитывать действие аддендов, как точечных зарядов. Рассматривая заряд *q* адденда, распределенный по сфере с радиусом r_L, авторы получили для Δ выражение $\Delta \cong (5/12)q\ (\overline{r^4}/r_L \cdot r_M^2)$, где r_M — радиус центрального иона. Значения Δ, получаемые при помощи выведенной ф-лы, больше, чем получаемые по более простой ф-ле, не учитывающей объемное распределение заряда *q*. Авторы замечают, что хорошие результаты, получаемые при помощи простой электростатич. модели связаны с тем, что ковалентные и ионные формы комплексов имеют приблизительно одинаковую энергию. Критикуется попытка расчета на основе комбинирования электростатич. модели и метода МО. Получающиеся при этом результаты хуже из-за пренебрежения неортогональностью *d*-функций.

В. Алексанян

62868. **Энергии связей в комплексах металлов переходных групп. Коттон** (Bond energies in transition metal complexes. Cotton F. Albert), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 10, 1520—1526 (англ.)

Методом, аналогичным циклу Габера—Борна, вычислены энергии образования (*Q*) газообразных комплексных ионов гексаминов металлов первой переходной группы. Недостающие величины теплот сублимации $[M(NH_3)_6]X_2$ вычислялись в борновском приближении в предположении, что они определяются кулоновским взаимодействием сферич. ионов $[M(NH_3)_6]^{2+}$ и X^-. Найденные величины *Q* меньше энергий растворения 2-валентных ионов металлов и мало зависят от природы атома галогена X. Вычисленные значения энергий образования $[M(NH_3)_6]^{2+}$ согласуются с опытными данными при учете энергии дополнительной стабилизации в поле аддендов, что подтверждает справедливость выводов теории кристаллич. поля. Средняя энергия, приходящаяся на одну связь металл-адденд, составляет ~60—70 *ккал*. Это отвергает предположение, что р-ции с энергиями активации в 20—30 *ккал* идут по механизму S_N1.

В. Алексанян

62869. **Силы взаимодействия дальнего порядка между молекулами. Далер, Хершфелдер** (Long-range intermolecular forces. Dahler John S., Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 986—1005 (англ.)

Проведена систематизация дальнодействующих сил взаимодействия между молекулами, находящимися в возбужденных электронных состояниях при наличии резонансных, индукционных и дисперсионных сил. Найдены 3 типа отклонений от парной аддитивности в энергии взаимодействия систем, включающих три или более молекулы, обусловленные резонансным вырождением, мол. вырождением и эффектом многократно индуцированного взаимодействия более чем двух молекул. Рассмотрены примеры: взаимодействие трех атомов водорода, из которых два находятся в основном состоянии, а третий — в первом возбужденном состоянии; взаимодействие двух полярных невырожденных молекул с атомом водорода в первом возбужденном состоянии; неаддитивное тройное индуцированное взаимодействие между тремя полярными молекулами; такое же взаимодействие между двумя молекулами с квадрупольными моментами.

Из резюме автора.

62870. **Соотношение между силовыми константами и длинами связей. Идальго, Санчо** (Relacion entre constantes de fuerza y longitud de los enlaces carbono-carbono. Hidalgo Antonio, Sancho F. J.), An. Real. soc. esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 12, 769—772 (исп.; рез. англ.)

Для одинарных, двойных и тройных связей С — С предлагается эмпирич. ф-ла $K = (43{,}91\ r^2 - 152{,}25\ r + 135{,}92) \cdot 10^5$ *дн / см²*, связывающая силовую константу K с длиной связи r. Для 9 органич. соединений вычисленные и опытные значения K совпадают с точностью до 1—1,5%. Е. Никитин

62871. О вычислении корреляционных диаграмм систем H_2O, $H_2 + O$ и $OH - H$. Фике-Файар (Sur les correlations entre H_2O, $H_2 + O$ et $OH + H$. Fiquet-Fayard Florence), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 274—281 (франц.)

На основании правила Вигнера строятся корреляционные диаграммы электронных термов для систем H_2O, H_2O^+, H_2O^- вдоль следующей траектории в конфигурационном пространстве $R_{OH'}$, $R_{OH''}$, R_{H_2}: $R_{OH'} = R_0$, $R_0 < R_{OH'} < \infty$ и $R_{HH} = \text{const}$, $R_{OH} \to \infty$. Полученные результаты позволяют интерпретировать масс-спектрометрич. данные для H_2O^+. Е. Никитин

62872. Предварительные данные о деформации молекул в ароматических углеводородах. Коулсон, Сенент, Эрраэс (Nota previa acerca del tratamiento teorico de la deformacion molecular en los hidrocarburos aromaticos apiñados. Coulson C. A., Senent S., Herráez M. A.), An. Real soc., esp. fis. y quim., 1956, **B52**, № 7-8, 515—518 (исп.)

Дается определение деформированных молекул как таких, у которых фактич. положение атомов не совпадает с вычисленными вследствие неучета взаимодействия несвязанных атомов. Приводятся примеры деформированных молекул и указывается, что для деформации углов необходимо гораздо меньшая энергия, чем для линейной деформации. Е. Никитин

62873. Масс-спектроскопическое изучение меди, серебра и золота. Дровар, Хониг (Mass spectrometric study of copper, silver, and gold. Drowart Jean, Honig Richard E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 581—582 (англ.)

Проведено масс-спектроскопич. исследование паров меди, серебра и золота. Во всех случаях найдены небольшие конц-ии 2-атомных молекул. Измерены отношения X_2^+/X^+ и вычислены отношения $(X_2/X) \cdot 10^4$: Cu 4—10 (1440—1560°K), Ag 5—8 (1260—1360°K), Au 4—7 (1500—1610°K). Найдены энергии диссоциации (в *эв*; первая цифра — по абс. энтропии испарения X и X_2, вторая — из теплот испарения): Cu_2 2,02—2,1, Ag_2 1,63—1,9, Au_2 2,18—2,3. Н. Бучельникова

62874. Масс-спектрометрическое изучение потенциалов появления ионов диборана. Маргрейв (A mass spectrometric appearance potential study of diborane. Margrave John L.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 38—40 (англ.)

Измерены потенциалы появления (A) ионов, образующихся при электронной бомбардировке B_2H_6: $B_2H_6^+$ ($A(B_2H_6^+) = I(B_2H_6) = 12{,}1 \pm 0{,}2$ *эв*), $B_2H_5^+$ ($A = 12{,}0 \pm 0{,}3$), $B_2H_4^+$ ($12{,}4 \pm 0{,}3$), $B_2H_3^+$ ($14{,}8 \pm 0{,}5$), $B_2H_2^+$ ($13{,}8 \pm 0{,}2$), B_2H^+ ($21{,}4 \pm 0{,}5$), B_2^+ ($26{,}3 \pm 0{,}5$), BH_3^+ ($12{,}1 \pm 0{,}2$), BH_2^+ ($13{,}5 \pm 0{,}5$), BH^+ ($16{,}6 \pm 0{,}2$), B^+ ($19{,}5 \pm 0{,}2$). Сопоставление потенциалов ионизации CH_3, CF_3, CCl_3, BF_3, BCl_3, $B(CH_3)_3$, энергии диссоциации D $(BH_3 - BH_3) = 28{,}4 \pm 2$ *ккал/моль*. (РЖХим, 1957, 3461) и измеренного $A(BH_3^+)$ позволяет оценить потенциал ионизации BH_3: $I(BH_3) = 10{,}9$ *эв*. Е. Франкевич.

62875. Члены взаимодействия Ферми в $C^{12}O_2^{16}$ и $N_2^{14}O^{16}$. Нильсен, Рао (Fermi interaction terms in $C^{12}O_2^{16}$ and $N_2^{14}O^{16}$. Nielsen Harald H., Rao K. Narahari), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 1078 (англ.)

Исследование спектра $C^{12}O_2^{16} \sim 15\ \mu$ (РЖХим, 1956, 57262, 1957, 114) позволяет определить величины, характеризующие взаимодействие Ферми состояний 10°0 и 02°0. Пользуясь ф-лой $(B_{10^\circ 0} - B_{02^\circ 0})$ (опытн.) $= (-\alpha_1 + 2\alpha_2)\,\Delta_0 / \Delta$ где $\Delta^2 = \Delta_0^2 + 2k^2$, Δ и Δ_0 — расстояния между возмущенными и невозмущенными уровнями соответственно, K — член, учитывающий взаимодействие Ферми в матрице энергии, и используя опытные значения $-\alpha_1 + 2\alpha_2 = -2{,}72_5 \cdot 10^{-3}$ *см⁻¹*; $B_{10^\circ 0} - B_{02^\circ 0} = -0{,}275 \cdot 10^{-3}$ *см⁻¹*; $\Delta = 102{,}76$ *см⁻¹*, авторы находят $\Delta_0 = 10{,}4$ *см⁻¹*, $K = 72{,}3$ *см⁻¹* для диады ν_1, $2\nu_2^0$ и $\Delta_0 = 16{,}7$ *см⁻¹*, $k = 71{,}1$ *см⁻¹* для $(\nu_1 + \nu_3)$ и $(2\nu_2^0 + \nu_3)$. Хотя для соответствующих состояний $N_2^{14}O^{16}$ $\Delta_0 = 100 \pm 3$ *см⁻¹*, взаимодействие Ферми в N_2O остается значительным; $K = 42 \pm 3$ *см⁻¹*. Т. Бирштейн

62876. Низшие оптические возбужденные состояния кристалла нафталина. Грисбах, Вилль, Вольф (Die niedersten optischen Anregungszustände des Naphthalinkristalls. Griessbach Dieter, Will Georg, Wolf Hans Christoph), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 10, 791—796 (нем.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции монокристалла нафталина в поляризованном свете вдоль различных осей кристалла. В полученных спектрах наблюдаются те же электронные переходы, что и в р-рах и в газе. Найдено, что полоса (0,0) 1-го электронного перехода расщеплена на 2 компоненты. Для 2-го электронного перехода расщепления не наблюдается. Установлено, что момент 1-го электронного перехода (вероятно, и 2-го) направлен вдоль короткой оси молекулы. В. Алексанян

62877. Элементарная теория низших оптических возбужденных состояний в молекулярных кристаллах. Вольф (Eine einfache Theorie der niedersten optischen Anregungszustände von Molekülkristallen. Wolf Hans Christoph), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 10, 797—800 (нем.)

Предложена простая теория для объяснения наблюдающегося в спектрах молекулярных кристаллов расщепления переходов (0,0) на две и более компонент. Каждая молекула в элементарной ячейке рассматривается как колеблющийся диполь. Взаимодействие диполей в элементарной ячейке приводит к их связанным колебаниям, причем поляризация и энергия переходов неодинаковы для симметрических и антисимметрических колебаний. Число компонент переходов (0,0) равно числу диполей в элементарной ячейке, а разности энергий (0,0). переходов характеризуют степень их взаимодействия. Зная число, поляризацию, относительные интенсивности энергии компонент переходов (0,0) можно определить число молекул в элементарной ячейке, энергию их взаимодействия и направление момента электронного перехода в молекуле. Основываясь на изложенных представлениях и пользуясь ранее полученными данными по спектрам поглощения и флуоресценции монокристалла нафталина в поляризованном свете автор показал, что момент первого электронного перехода в молекуле нафталина направлен по короткой оси. В. Алексанян

62878. Спектры поглощения кетонов. Часть IV. Пространственные условия спектроскопического взаимодействия между карбонильной группой и βγ-двойной связью. Куксон, Уорияр (Absorption spectra of ketones. Part IV. The steric requirements for spectroscopic interaction between a carbonyl group and a βγ-double bond. Cookson R. C., Wariyar N. S.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2302—2311 (англ.)

Для изучения влияния особенностей строения на ε-полосы поглощения кетонов с $\lambda_{C=O} \sim 290$ *мμ* исследованы спектры поглощения: метилового эфира (МЭ) 3β-ацетокси-19-оксоолеанен-12-ола-28, ψ-сантонина, 4,4-диметил и 2,2,4,4-тетраметилхолестен-5-она-3, ангидри-

да 7-дихлорметил-7-метил-8-оксобицикло-(2,2,2)-октен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (I), диметилового эфира (ДМЭ) той же к-ты (II), 7-метил-1,4-*эндо*-(2′-оксо)-этано-1,2,3,4,5,6,7,8-окталинтетракарбоновой-2,3,5,6 к-ты (III), тетраметилового эфира (ТМЭ) **III** (**IV**), ангидрида 1,2,3,4-тетрагидро-9-оксо-1,4-этанонафталин-*эндо*-дикарбоновой-2,3 к-ты (**V**), ДМЭ **V** (**VI**) *экзо*-изомера **V** (**VII**), *экзо*-изомера **VI** (**VIII**), ДМЭ 7-дихлорметил-7-метил-8-оксобицикло- (2,2,2) -октадиен -2,5-дикарбоновой-2,3 к-ты (**IX**), ДМЭ 5-дихлорметил-5-метил-6-оксобицикло-(2,2,2)-октен-2-дикарбоновой-2,3 к-ты (**X**), 3,8-лактона 5-дихлорметил-5-метил-7-бром-8-окси-6-оксобицикло-(2,2,2)-октандикарбоновой-2,3 к-ты (**XI**), ацетона и 6-дихлорметил-6-метилциклогексадиен-2,4-она-1 (**XII**) в различных р-рителях. Приведены $\lambda_{макс}$ и ε. Полученные данные сопоставлены с данными для ряда β.γ-ненасыщ. кетонов. Почти у всех в-в, содержащих CO не в ядре, $\lambda_{C=O} \sim 290$ *мμ* обладает аномально высоким значением ε. Вследствие свободы конформации невозможно решить, какой фактор определяет ε. Для в-в, имеющих CO в цикле, бóльшая определенность конформации позволяет различить стерический и электронный факторы. Аномально высокие значения ε наблюдаются, когда в системе $C_{(1)}O—C_{(2)}—C_{(3)}=C_{(4)}$ *p*-орбиты $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$ направлены одна к другой; если пространственные условия препятствуют взаимодействию *p*-орбит, ε нормально. Авторы считают, что из двух возможных переходов, преимущественно могущих быть ответственными за возрастание ε: переноса заряда от двойной связи к CO и нормального перехода $n \rightarrow \pi$ изолированной CO-группы под влиянием соседних π-электронов (или комбинации обоих), наиболее вероятен последний вследствие нечувствительности $\lambda_{макс}$ к замещению при двойной связи и известной чувствительности перехода $n \rightarrow \pi$ к локальному полярному окружению. Указано на параллелизм высоких значений $[\alpha]_D$ и ε большинства рассмотренных асимметрич. в-в. **XII** получен из *o*-крезола по Ауверсу (Auwers, Hessenland, Ber. Dtsch. chem. Ges., 1908, 41, 1805), т. кип. 125—130°/20—25 *мм*, т. пл. 32—33°. **I** синтезирован из **XII** (2,88 *г*) и малеинового ангидрида (**XIII**) (3,9 *г*) (N_2, 190—200°, 1 час), т. пл. 193—194°, (из абс. эф. + следы $(CH_3CO)_2O$. Растворением **I** в кипящей воде получена дикарбоновая к-та (**XIV**) (константы не приведены) с высоким выходом. **II** получен действием CH_3N_2 на **XIV**, т. пл. 102—103° (из CH_3OH). **XI** синтезирован действием Br_2-воды на р-р 0,5 *г* **XIV** и 1,5 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды, выход 0,8 *г* т. пл. 262—263° (из CH_3OH). МЭ **XI** получен действием CH_3N_2 на **XI**, т. пл. 255—256° (из CH_3OH). **IX** синтезирован из **XII** (1,91 *г*) и ДМЭ ацетилендикарбоновой к-ты (3 *г*) (N_2, 190°, 1 час.), выход 2,3 *г*, т. пл. 95—96° (из CH_3OH); **X** получен гидрированием **IX** (1 *г*) в сп. (80 *мл*) (~20°, 760 *мм*, Pt из PtO_2), т. пл. 82—83° (из CH_3OH). Диангидрид 7-метил-1,4-*эндо*-(2′-метоксиэтилен)-1,2,3,4,5,6,7,10-окталинтетракарбоновой-2,3.5.6 к-ты (**XV**) синтезирован из анетола (10 *г*) и **XIII** (16,7 *г*) в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ (0,3 *мл*) в $CH_3COOC_2H_5$ (20 *мл*) (кипячение 5 час.), выход 9,1 *г* т. пл. 247—249° (из ацетона). **XV** превращен по Брукнеру и Ковачу (Bruckner, Kovács, J. Organ. Chem., 1948, 13, 641; 1949, 14, 65) в А-триметиловый эфир, т. пл. 179—180°, ТМЭ 7-метил-1,4-*эндо* (2′-оксо) этано-1,2,3,4,5,6,7,10-окталинтетракарбоновой 2,3,5,6 к-ты (В-тетраметиловый эфир), т. пл. 208—210°, **III**, т. пл. 260—262°, и **IV**, т. пл. 154—155°. При пиролизе **IV** (N_2, 210°, 24 часа) выделены ДМЭ фумаровой к-ты, т. пл. 102—103° (из CH_3OH), неизменившийся **IV** и продукт, который при действии CH_3N_2 дал ДМЭ 3-метил-7-метокси-1,2,3,4-тетралиндикарбоновой-1,2 к-ты (**XVI**, т. пл. 71—72° (из эф.) ДМЭ 3-метил-7-метоксинафталиндикарбоновой-1,2 кислоты (**XVII**) получен 2 путями: 1) **XV** (1 *г*) дегидрированием S (0,35 *г*) (230—235°, 15 мин.) превращения в дегидроангидрид, т. пл. 215—217° (из $CH_3COOC_2H_5$), который при действии CH_3N_2 дал (**XVII**; 2) нагреванием **XVI** (70 *мг*) и S (30 *мг*) (230—235°, 15 мин.), т. пл. 115—116° (из CH_3OH). При р-ции β-нафтола (10 *г*) с **XII** (6,8 *г*) (210—220°, 0,75 часа) выделены **VII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 193—194° (из $CH_3COOC_2H_5$) и **V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 192—193° (из $CH_3COOC_2H_5$); смесь **V** и **VII**, т. пл. 152—155°. При кристаллизации **VII** из воды получена соответствующая к-та (константы не приведены), которая действием CH_3N_2 переведена в **VIII**, т. пл. 96—97° (из CH_3OH). Из **V** аналогично через соответствующую к-ту (**XVIII**) получен **VI**, т. пл. 112—113° (из CH_3OH). Восстановлением **VIII** (0,7 *г*) $NaBH_4$ (0,5 *г*) в CH_3OH (10 *мл*) получен ДМЭ 1,2,3,4-тетрагидро-9-*эндо*-окси-1,4- этанонафталин-2,3-*экзо*-дикарбоновой к-ты, выход 0,51 *г*, т. пл. 128° (из сп.). Аналогичная обработка **VI** привела к МЭ 2,9-лактона 2-*эндо*- карбокси-1,2,3,4- тетрагидро-9-*эндо*-окси- 1,4-этанонафталин-*эндо*-карбоновой-3 к-ты (**XIX**), т. пл. 128—129°. Из **XVIII** (1 *г*) при восстановлении KBH_4 (2 *г*) получена соответствующая **XIX** свободная лактонокислота, выход 0,3 *г*, т. пл. 198—200°, которая при действии CH_3N_2 переходит в **XIX**. Бицикло-(1,2,2)-гептен-6-он-4 очищен через семикарбазон и далее перегонкой в атмосфере N_2, т. кип. 61,8°/16,5 *мм*, т. пл. 24—25°; семикарбазон, т. пл. 207—208°. Часть III см. РЖХим, 1956, 43293. А. Сергеев

62879. Поглощение в ультрафиолетовой в видимой областях хлораквахромовых (3+) ионов в кислых средах. Элвинг, Земел (Absorption in the ultraviolet and visible regions of chloroaquochromium (III) ions in acid media. Elving Philip J., Zemel Bernard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1281—1285 (англ.)

Изучены спектры поглощения $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+}$ (**I**) в области 750—200 *мμ* в сильнокислой среде ($HClO_4$ (**II**) и HCl). В р-рах **II** каждый спектр состоит из 3 полос. Одна полоса лежит в далекой УФ-области, а две другие в областях 400—450 *мμ* и 575—650 *мμ*. В конц. р-рах **II** максимумы последней полосы закономерно смещаются (на 30 *мμ*) в длинноволновую часть спектра с увеличением числа ионов Cl^- в комплексах. Спектр поглощения **I** зависит от конц-ии **II**, причем относительное поглощение второй полосы увеличивается с увеличением конц-ии. Это указывает на возможное образование других в-в. В 12 *M* р-ре HCl происходит превращение **I** в $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$ (**III**). В насыщ. р-ре (~5, 6 *M*) $CaCl_2$ спектр **I** идентичен спектру **I** в **II**, т. е. наличия только ионов Cl^- недостаточно для превращения **I** в **III**. Это указывает на то, что превращение **I** в **II** осуществимо или при полном отсутствии воды, или в водн. р-ре с большой конц-ней ионов H^+ и Cl^-. Авторы постулируют, что высокая конц-ия ионов H^+ уменьшает взаимодействие между молекулами р-рителя (воды) и комплексом. Это может привести к образованию ионной пары $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^- \overset{[H^+]}{\rightleftarrows} [Cr(H_2O)_4Cl_2]^+...Cl^-$ и в присутствии достаточного кол-ва ионов Cl^- к $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+..Cl^- \rightleftarrows [Cr(H_2O)_3Cl_3] + H_2O$. Длинноволновая полоса в спектре **I** расщеплена на 2 компоненты ($\lambda_{макс}$ 635 и 690 *мμ*; $\varepsilon_{макс}$ 23,9 и 13,5). Для *цис*-соединений типа **I** коротковолновая компонента должна быть приблизительно вдвое интенсивнее длинноволновой компоненты (РЖХим, 1956, 38701). Поэтому **I** должен иметь *цис*-строение. Е. Шусторович

62880. Спектры поглощения водных растворов солей четырехвалентного урана в видимой области. Ушатский В. Н., Толмачев Ю. М., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, 7, 92—97

Исследованы спектры поглощения водн. р-ров UCl_4, UBr_4, $U(SO_4)_2$ и $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ в видимой области. Для всех четырех солей найдено одинаковое число полос поглощения (10), причем полосы поглощения $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ по сравнению с UCl_4, UBr_4 и $U(SO_4)_2$ значительно сдвинуты в длинноволновую сторону спектра. Найденные длины волн полос в спектрах исследованных солей согласуются с литературными данными по спектрам твердых солей (Ephraim F., Mezener M., Helv. chim. acta, 1933, **16**, 1257), откуда авторы заключают об одинаковой природе поглощающих центров, которыми, по их мнению, являются ионы U^{4+} (в р-рах гидратированные ионы). Сдвиг полос в спектре $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4]$ объясняется тем, что в этом случае поглощающим центром являются ионы U^{4+}, химически связанные с группами C_2O_4, возможно, комплексный ион $[U(C_2O_4)_3(H_2O)_2]^{2-}$. В. Алексанян

62881. **Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита. Феофилов П. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 8, 992—999

Исследованы спектры поглощения и люминесценции активированных Sm^{2+}, Eu^{2+} и Yb^{2+} искусств. кристаллов флюорита, выращенных в сильно восстановительных условиях из природного флюорита с добавкой 0,01% фторидов соответствующих редкоземельных элементов. Общий вид спектров, полосы поглощения в которые шире, чем в спектрах Sm^{3+}, Eu^{3+} и Yb^{3+}, тождественен со спектрами некоторых окрашенных природных флюоритов, на основании чего делается заключение об одинаковой природе их окраски. Температурная зависимость относительного выхода люминесценции исследованных искусств. кристаллов от т-ры удовлетворительно описывается ф-лой $I/I_0 = 1/[1 + C\exp(-U/kT)]$, где C и U — параметры, зависящие от редкоземельного иона. Длительность возбужденного состояния 2-валентных ионов по сравнению с 3-валентными меньше, а силы осцилляторов поглощения больше. Температурное тушение люминесценции наступает раньше, чем у 3-валентных ионов. Эти особенности 2-валентных редкоземельных ионов объясняются бо́льшими размерами их по сравнению с 3-валентными ионами, приводящими к увеличению взаимодействия с окружающей средой, уширению полос и увеличению вероятности запрещенных переходов. Более трудно объяснить относительно большую длительность возбужденного состояния Yb^{2+}, поскольку полосы Yb^{2+} (наблюдаются в УФ области), по-видимому, обусловлены переходами $4f - 5d$ ($4f$-оболочка у иона Yb^{2+} заполнена) и, следовательно, должны быть разрешенными. В. Алексанян

62882. **Интенсивности в инфракрасном спектре бензола. Спеддинг, Уиффен** (Intensities in the infra-red spectrum of benzene. Spedding H., Whiffen D. H.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A238**, № 1213, 245—255 (англ.)

Измерены абс. интенсивности активных в ИК-спектре основных колебаний бензола (I), монодейтеробензола (II) и *n*-дидейтеробензола (III). Полученные данные использованы для определения величин $\partial\mu_z/\partial S_{11}$, $\partial\mu_y/\partial S_{18a}$, $\partial\mu_y/\partial S_{19a}$ и $\partial\mu_y/\partial S_{20a}$ бензола, для которых найдены соответственно значения —1,43; —0,51; —0,32 и —0,78 D/A. Вычисленные при помощи найденных параметров интенсивности различных колебаний I, II и III находятся в хорошем согласии с эксперим. данными. Рассчитаны также интенсивности активных в ИК-спектре колебаний C_6D_6, 1,3,5-$C_6H_3D_3$ и *n*-$C_6H_2D_4$. Определены эффективные моменты связи C—H в плоском колебании (0,31 D) и в неплоском колебании (0,61 D). Значение производной дипольного момента связи C—H при валентном колебании равно 0,45 D/A, откуда авторы заключают, что атом H (принятый за положительный конец диполя) при растяжении связи C—H становится менее электроположительным. Изменение дипольного момента в процессе колебаний кольца, если при этом не меняются направление и длины связей C—H, равно нулю. В. Алексанян

62883. **Теория интенсивностей основных колебательно-вращательных полос в инфракрасном спектре. Фернандес-Бьярхе, Морсильо, Эрранс** (Teoria de las intensidades en infrarrojo de las bandas fundamentales de vibración-rotación. Fernández Biarge J., Morcillo J., Herranz J.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **A52**, № 7-8, 181—192 (исп.; рез. англ.)

Дана теория интенсивностей основных колебательно-вращательных полос в ИК-спектре поглощения многоатомных молекул. Колебания молекул предполагаются гармонически, а зависимость дипольного момента от нормальных координат — линейной. Пренебрегается взаимодействием колебаний с вращением. Просуммированная по всем вращательным уровням определенного колебательного уровня и по всем колебательным уровням *n*-го нормального колебания, интенсивность дается ф-лой $A_n = (N\pi / 3c)(\bar{\nu}_n / \nu_n) | \partial\mu / \partial Q_n |^2$, где N — число поглощающих молекул в *см*^{3}, ν_n — частота колебательного перехода, $\bar{\nu}_n$ — частота, ордината которой делит площадь, ограниченную кривой графика $\ln(I_0 / I) = f(\nu)$, на две равных части, $\partial\mu / \partial Q$ — скорость изменения дипольного момента с k-той нормальной координатой в положении равновесия. Е. Никитин

62884. **Измерение сверхтонкой структуры KF методом молекулярных пучков. Шлир** (Messung der Hyperfeinstruktur des Kaliumfluorids mit der Molekülstrahlresonanzmethode. Schlier Christoph), Z. Phys., 1957, **147**, № 5, 600—627 (нем.)

Изучены переходы между штарк-компонентами сверхтонкой структуры молекулы KF. Наблюдены также двухквантовые переходы и рассмотрена их теория. Определены постоянная квадрупольной связи (eqQ) и постоянные вращательного взаимодействия магнитного момента молекулы с магнитным моментом ядер (c): $eqQ_K / h = -7934{,}7 \pm 1{,}1 + (95{,}6 \pm 0{,}4)\, v$ *кгц* ($v = 0, 1, 2$); $c_F / h = +10{,}55 \pm 0{,}07$ *кгц*, $c_K / h = +380 \pm 97$ *гц*. Н. П.

62885. **Определение квадрупольных моментов молекул из ширин линий микроволнового спектра. I. Теория. Смит** (Evaluation of molecular quadrupole moments from microwave spectral line breadths. I. Theoretical. Smith William V.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 510—515 (англ.)

Для определения квадрупольных моментов молекул можно использовать уширение спектральных линий молекул газа при взаимодействии с молекулами другого газа. Теоретически исследованы величины квадрупольных взаимодействий сравнительно с взаимодействиями другого типа. Полуширина линии $\Delta\nu$ связана с эффективным поперечным сечением столкновений $\sigma = 2\pi\Delta\nu/nv$ (n — плотность, v — скорость сталкивающихся молекул). Рассмотрены недиабатич. столкновения. Вероятность столкновения $S(b) < 1$, молекулы (1), испускающей до столкновения частоту $\nu_0 = (E_f - E_i) / h$ с молекулой (2) на расстоянии b вычисляется методом теории возмущений. Для дипольно-квадрупольных взаимодействий $S(b) = A^2 / 2b^6$, где $A = 0{,}556\ \mu_1 Q_2 / hv$ для линейной молекулы, испытывающей вращательный переход, и $A = 0{,}556\ \mu_1 Q_2 K_1 / hv \sqrt{J_1(J_1+1)}$ для молекулы NH_3, испытывающей инверсионный переход. Отсюда $\sigma_{\mu_1 Q_2} = 1{,}19\pi A^{2/3}$. В случае инверсии в NH_3 при $J_1 = K_1 = 3$ и $\mu_1 = 1{,}468\ D$, $Q_2 / e = 2{,}40\ b^3_{\mu_1 Q_2}$ *в см*^{2}, где Q_2 — квадрупольный момент невращающейся моле-

кулы (2), $b_{\mu_1 Q_2}$ — эффективный диаметр столкновений. Рассмотрены также взаимодействия индуцированного дипольного момента молекул (2) с дипольным и квадрупольным моментами молекул (1). Для линейных молекул наряду с индукционным эффектом учтен также дисперсионный. Найдены значения $b_{эф.}$ как функции J_1, K_1 и поляризуемостей α_2 и α_1. Сравнение вычисленных значений $b_{эф}$ для $NH_3 - Ar$, $NH_3 - CO_2$, $OCS_{J=1\to2} - Ar$ и $OCS_{J=1\to2} - CO_2$ с опытными показывает, что лишь в случае $NH_3 - CO_2$ основную роль играет взаимодействие $\mu_1 Q_2$. Так что инверсия в NH_3 в присутствии постороннего газа является удобным методом измерения квадрупольного момента молекул последнего. При расчете взаимодействия $\mu_1 Q_2$ исправлена допущенная ранее ошибка (Smith W. V., Howard R., Phys. Rev., 1950, **79**, 132). Опубликованные данные по квадрупольным моментам молекул (РЖХим, 1953, 8095) должны быть умножены на 2,40/2,09 и отнесены к невращающимся молекулам. Т. Бирштейн

62886. **Зависимость квадрупольной постоянной от колебательного состояния в молекуле JCN. Ока, Хиракава, Мияхара** (Dependence of quadrupole coupling constant on the vibrational state in ICN molecule. Oka Takeshi, Hirakawa Hiromasa, Miyahara Akira), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 1, 39—42 (англ.)

Изучена сверхтонкая структура вращательных переходов $J = 0 \to 1$ и $J = 1 \to 2$ в молекуле JCN и зависимость квадрупольной постоянной $(eQq)_J$ от колебательного состояния (первая цифра для $I = 0 \to 1$, вторая для $J = 1 \to 2$): 000 2418,8; 2420,1; 100 2426,8; 2425,1; 020 - 2403,3; 2403,1. Кроме наблюдавшихся ранее изменений eqQ при возбуждении деф. кол. ν_2 найдено, что eqQ уменьшается при возбуждении вал. кол. Авторы объясняют это увеличением длины связи при вал. кол. за счет ангармоничности, что приводит к уменьшению двоесвязности в связи C — J. Изменение двоесвязности оценено в $\delta x = -0{,}0047$. Измерены вращательные постоянные для всех трех колебательных состояний. В. Бендерский

62887. **Ширина линий чисто квадрупольного резонанса брома в $NaBrO_3$. Кои** (Line width of the pure quadrupole resonance of bromine in $NaBrO_3$. Koi Yoshitaka), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 1, 49—53 (англ.)

Измерена полуширина линий квадрупольного резонанса Br^{79} и Br^{81} в $NaBrO_3$ при 0° и т-ре жидкого кислорода: 3,85 для Br^{79} и 4,09 *кгц* для Br^{81} без температурной зависимости. На основании отношения ширины линий обоих изотопов, равного 0,94 и близкого к отношению их ядерных магнитных моментов (0,92), автор считает, что ширина линий определяется магнитным дипольным взаимодействием и вклад спин-решеточной релаксации не превышает 0,1 *кгц*. В. Бендерский

62888. **Электронный спиновый резонанс и структура свободных радикалов. Уэйсман, Татл, Бур** (Electron spin resonance and the structure of free radicals. Weissman S. I., Tuttle T. R., Jr, Boer E. de), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 28—31 (англ.) Библ. 17 назв. К. Валиев

62889. **Парамагнетизм системы $S_8—SO_3—H_2O$. Гарднер, Френкел** (Paramagnetism of the system $S_8—SO_3—H_2O$. Gardner Donald M., Fraenkel George K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 24, 6411—6412 (англ.)

Методом парамагнитного резонанса при длине волны 3,2 *см* обнаружен парамагнетизм желтого и синего р-ров серы в олеуме, а также синего твердого в-ва вероятной ф-лы $(SO_3 \cdot S)_x$, возникающего при р-ции S с безводн. жидк. SO_3 (РЖХим, 1954, 32247). Резонансные спектры состоят из двух хорошо разрешенных линий, по мнению автора, принадлежащих двум различным парамагнитным в-вам. Линия при более низком значении поля принадлежит в-ву с более высоким содержанием S. Она имеет ширину 4 *гс* и $g = 2{,}026 \pm 0{,}03$. В-во с меньшим содержанием S дает линию с шириной 8 *гс* и $g = 2{,}016 \pm 0{,}003$. Интенсивность парамагнитного резонанса р-ров резко меняется с конц-ией S_3 в 30%-ном олеуме. Для 0,01 *M* р-ра молекуле S_8 соответствует ~10 неспаренных электронов, а для 1 *M* р-ра ~ 1 неспаренный электрон приходится на 100 молекул S_8. В. Белова

62890. **Парамагнитный резонанс в разбавленных фторидах ионов группы железа. II. Волновые функции магнитных электронов. Тинкем** (Paramagnetic resonance in dilute iron group fluorides. II. Wave functions of the magnetic electrons. Tinkham M.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1207, 549—563 (англ.)

Результаты измерений спектров парамагнитного резонанса в разб. солях MnF_2, FeF_2, CoF_2, $Cr(III)F_2$ (сообщение I, РЖХим, 1957, 47106) интерпретируются при помощи метода МО. Опыты показывают наличие сверхтонкой структуры линий от ядер F, которая зависит от межатомных расстояний M—F, причем константа спин-орбитальной связи ионов в этих кристаллах на 20—40% меньше, чем для свободного иона (независимо от расстояния). Это показывает, что волновая функция магнитного электрона M представляет собой МО, включающую, кроме атомной *d*-функции, атомные функции окружающих M-атомов, а именно: 2*s*- и 2*p*-, 3*s*- и 3*p*-функций атомов F. Сверхтонкая структура от ядер F возникает вследствие присутствия в орбите магнитного электрона функций с наиболее низким *n* ($n = 2$); в этом случае перекрывание волновых функций магнитного иона и атомов F заметно зависит от межатомных расстояний. Уменьшение же константы спин-орбитальной связи обусловлено присутствием примеси функций с высоким $n (n = 3)$; наложение этих функций настолько большое, что небольшие изменения межатомных расстояний не влияют на эффект. Изотропная сверхтонкая структура обусловлена 2*s*-функциями, а анизотропная — 2*p*-функциями. Прямое магнитное взаимодействие увеличивает анизотропную часть сверхтонкой структуры от ядер F. Расчеты показывают, что магнитные электроны ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} приблизительно с вероятностью по 6% находятся на орбитах F с $n = 2$ и $n = 3$, с вероятностью 25% — в промежуточной области, и только с вероятностью $60 \pm 10\%$ — у центрального иона. Переход электрона в случае иона Co^{2+} значительно меньше, чем для ионов Mn^{2+} и Fe^{2+}. Отсутствие сверхтонкой структуры от ядер F у Cr^{3+} объясняется отсутствием $d\gamma$-электронов в $3d^3$-конфигурации. К. Валиев

62891. **Парамагнитный эффект Коттона—Мутона в дифенилпикрилгидразиле на микроволнах. Хедвиг** (The paramagnetic Cotton-Mouton effect in diphenylpicryl-hydrazyl at microwaves. Hedvig P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **6**, № 3-4, 489—494 (англ.)

При комнатной т-ре, на длине волны 3,2 *см* изучено резонансное поглощение и вращение плоскости поляризации в дифенилпикрилгидразиле. Если образец в форме кольца прилегал к стенкам полости и находился в том месте, где электрич. поле *E* максимально, а осциллирующее магнитное поле *H* направлено вдоль оси резонатора, то кривая поглощения $A(H_0)$ имела 2 максимума вблизи $g = 2$. Поглощение наибольшее, когда угол между *E* и H_0 $\alpha = 0°$; при приближении α к 90° поглощение уменьшается, но не исчезает. Если образец в форме цилиндра 2×2 *мм* помещался в цент-

ре резонатора, где E минимально, а H перпендикулярно оси резонатора, то кривая $A(H_0)$ простая; при $\alpha = 90°$ $A = 0$. При $\alpha = 45°$ автор наблюдал вращение плоскости поляризации микроволн, не зависящее от знака H_0 (аналог эффекта Коттона—Мутона). Кривая $\varphi(H_0)$ похожа на несколько искаженную кривую поглощения. Л. Шекун

62892. **Суждения о связях на основании ядерного спинового резонанса. Уэрц** (Bonding inferences from nuclear spin resonance. Wertz John E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 51—55 (англ.)

Обзор.

62893. **Спектры ядерного резонанса углеводородов. Модель свободного электрона. Уо, Фессенден** (Nuclear resonance spectra of hydrocarbons: the free electron model. Waugh J. S., Fessenden R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 846—849 (англ.)

В развитие опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 77324) выведены ф-лы для вычисления величин хим. сдвига $\delta = H'(\text{эф.})/H_0$ и для протонов, связанных с ароматич. кольцом, найдено $\delta(\text{аром.}) = 2{,}2 \cdot 10^{-6}$. Для сравнения этого результата с опытом выдвинуто предположение о наличии «химической» части полного сдвига, т. е. об абс. хим. сдвиге, который имели бы эти протоны, если их окружение во всех отношениях было бы таким, как в бензоле, за исключением свободной циркуляции π-электронов. Поэтому были рассчитаны сдвиги для циклогексадиена-1,3, циклооктатриена-1,3,5 и циклооктатетраена. Сопоставление полученных величин $\delta(\text{аром.})$ дает полный сдвиг около $+3{,}2 \cdot 10^{-6}$ (относительно H_2O) для ароматич. протонов, что заметно отличается от наблюдаемых значений. Однако если учесть, что поток циркулирующих π-электронов не ограничен плоскостью ароматич. кольца, а имеет максим. плотность в двух областях по обе стороны кольца, то предсказанные и измеренные величины δ для бензола совпадают, если расстояние между двумя пучностями π-тока равно 0,9 А. Аналогичные результаты получены из спектров некоторых конденсированных ароматич. углеводородов. Предсказаны и измерены экспериментально также спектры ряда 1,4-полиметиленовых производных бензола, для которых наблюдается разумное согласие теории с опытом, особенно для 1,4-декаметиленбензола. Аномальная величина хим. сдвигов в 2,2-парациклофане, по-видимому, связана с наличием напряжения из-за неплоского характера его бензольных колец. Поэтому циркуляция π-электронов нарушена и величина $\delta(\text{аром.})$ должна быть средней между $\delta(\text{аром.})$ в n-ксилоле и $\delta(\text{аром.})$ в сопряженных неароматич. системах типа циклогексадиена-1,3, соответствуя половине нормальной величины π-тока. Величина δ_{CH_2} также уменьшена, что, возможно, связано с влиянием напряжения на гибридизацию связи С—Н, так как угол алифатич. связи С—С—С в 2,2-парациклофане равен 115°. Е. Шусторович

62894. **Спиновое эхо в спиртах и их производных. Крофорд, Фостер** (Spin echoes in alcohols and derivatives. Crawford G. J. B., Foster J. S.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 7, 653—667 (англ.)

Методом спинового эха на частоте 29 *Мгц* измерены относительные хим. сдвиги $\delta/2\pi$ *гц* и постоянные косвенного спин-электрон-спинового взаимодействия $J(\mu_1, \mu_2)/2\pi$ *гц* (μ_1 и μ_2 — магнитные моменты соседних ядер) между протонами ${}_1H^1$, занимающими неэквивалентные (НЭ) положения внутри молекулы. Для этилового (I), пропилового (II), изопропилового (III), бутилового (IV), изобутилового (V), амилового (VI), изоамилового (VII) спиртов и их производных получены кривые максим. амплитуд эха $V(\tau) = f_1(J\tau) + \cos(\delta\tau) f_2(J\tau)$ (Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., 1952, 88, 1070) в зависимости от дискретного увеличения времени τ между двумя последовательными радиочастотными импульсами. Если между двумя НЭ группами ${}_1H^1$ происходит J-взаимодействие, то кривая $V(\tau)$ имеет форму биений и позволяет одновременно вычислить $\delta/2\pi$ и $J/2\pi$ с точностью до 4%. Все первичные спирты в первом приближении имеют НЭ ${}_1H^1$ в трех группах $[CH_3CH_2CH_2][CH_2][OH]$. Биения обусловлены двумя первыми углеводородными звеньями в цепи, число ${}_1H^1$ в этих звеньях определяет амплитуду биений. Вклад группы ОН в картину биений зависит от величины J-взаимодействия между CH_2—ОН. Последнее возрастает при увеличении мол. веса спирта. Все остальные ${}_1H^1$ накладывают экспоненциальный фон на картину биений. Относительные хим. сдвиги для ${}_1H^1$ обусловлены внутренними полями H_i, которые возникают около атомов вследствие поляризации их электронных орбит под действием внешнего магнитного поля H. Установлено, что $\delta = \text{const}\, H$ и H_i действует на группу CH_2 даже в том случае, когда CH_2 отделена от источника H_i двумя атомами. В галогенопроизводных источниками H_i являются атомы Hal. В предположении, что H_i действует только на первое углеводородное звено, получена зависимость $1/D^3 = \text{const} \cdot \delta/2\pi$, где D — расстояние в А между ${}_1H^1$ и Hal. Приведены результаты (1-я цифра — $\delta/2\pi$, 2-я — $J/2\pi$). Производные **I**: OH 75 ± 3; 7,1 ± 0,2; COOH 88; 7,1; Cl 63; NCS 69; 7,2; NCO 63; —; Br 55; —; $COCH_3$ 48; —; CO 46; 7,2 ± 0,4; SCN 48; 7,3; $(C_2H_5)_2S$ 44; —; $(C_2H_5S)_2$ 44; 7,3 ± 0,4; $(C_2H_5)_2O$ 70; —; SH 43; —; SCH_3 43; —; J 44 ± 3; 7,3 ± 0,3; $(C_2H_5Se)_2$ 45; 7,2 ± 0,3. Производные **II**: OH 59 ± 10; 6,3 ± 0,3; $OCOCH_3$ 78; —; Cl 53; 6,3; Br 47; 6,3; J 38 ± 10; 6,5 ± 0,3. Производные **III**; OH 84 ± 3; 6,0 ± 0,2; $OCOCH_3$ 111; 6,0; Cl 79; —; Br 76; —; J 73 ± 3; —; $[(CH_3)_2CH]_2O$; 76; —; $[(CH_3)_2CH]_2CO$ 56; 6,0. Производные **IV**: OH 63 ± 5; 5,9 ± 0,2; $OCOCH_3$ 76; —; PO_4 74; 6,3 ± 0,2; Cl 56; —; Br 49; J 45 ± 5; —. Производные **V**: OH 65 ± 3, 5,2 ± 0,3; $OCOCH_3$ 84 ± 3; 5,2; Cl 64 ± 10; —; Br 60 ± 10; $COCH_3$ 42 ± 4; —; J 56 ± 10. Производные **VI**: OH 64 ± 6; $OCOCH_3$ 77; —. Производные **VII**; $OCOCH_3$ 77 ± 6. Получены значения $J/2\pi$ для случая, когда НЭ ${}_1H^1$ связаны связью С—С или С—О: CH_3—CH_2 7,2; CH_2—CH_2 6,3 (6,2); CH_3—CH 6,0 (6,2); CH—CH_2 5,2 (5,2); CH_3—OH 5,0; CH_2—OH ⩽ 3,9 (4,2), CH—OH; —; (3,3). У. Копвиллем

62895. **Изучение магнитного резонанса фтора в некоторых твердых фторэтанах. Гутовский, Такэда** (Fluorine magnetic resonance studies of some solid fluoroethanes. Gutowsky H. S., Takeda Masatami), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 95—97 (англ.)

Исследовался магнитный резонанс ядер F^{19} в $CFCl_2$-$CFCl_2$ (I), CF_2ClCF_2Cl (II), CF_2BrCF_2Br (III) и CF_2Br-CCl_2Br (IV) в диапазоне т-р от —190° до т-р плавления. Характер изменения ширины линий с т-рой указывает на то, что при —190° исследованные в-ва обладают «жесткой решеткой». Вторые моменты (ВМ) кривых поглощения при —190° сравнивались с теоретич. ВМ, рассчитанными для поворотного и *транс*-изомеров молекул; отсюда найдено, что **I** существует в основном в поворотной, а **II** и **III** — в *транс*-форме. При возрастании т-ры линии сужаются, что связано с началом медленных переориентаций молекул. В **I** и **IV** ширина уменьшается до десятых долей *гс* еще задолго (за 75°) до плавления. Такая ширина может получиться лишь при почти свободном вращении молекул. Линии **II** и **III** значительно сужаются только перед плавлением. Л. Шекун

62896. **Спектры ядерного магнитного резонанса некоторых перфторалкиловых производных гексафторида серы. Маллер, Лаутербер, Сватос** (Nuclear

magnetic resonance spectra of some perfluoroalkyl derivatives of sulfur hexafluoride. Muller Norbert, Lauterbur Paul C., Svatos George F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1043—1045 (англ.)

Изучена тонкая структура линий ядерного магнитного резонанса на частоте 40 *Мгц* на ядрах F^{19} в в-вах типа R_FSF_5 и $(R_F\ SF_4)_2$. Обнаруживаются две группы линий— линии от ядер F в перфторалкилах R_F и от ядер F в SF_5 (или SF_4). Положение линий определялось относительно линии от CF_3COOH. В $CF_3CF_2SF_5$ интенсивности линий от CF_3 и CF_2 относятся, как 3 : 2. Группа SF_5 образует пирамиду с квадратным основанием. Поэтому можно ожидать, что линия от четырех ядер, образующих вершины квадрата в основании пирамиды, расщепится в дублет под влиянием спина ядра, расположенного в вершине, а линия от ядра в вершине — в мультиплет из пяти линий, с отношением интенсивностей 1 : 4 : 6 : 4 : 1. Но в опыте вместо ожидаемых пяти линий наблюдается девять. Наблюдаемый спектр удается объяснить с учетом эффекта ядерной спин-спиновой связи между ядром в вершине (A) и ядрами в основании (B) пирамиды. Найденное значение константы этой связи равно $I_{AB} = 145$ *гц*, а отношение $|\delta_A - \delta_B| / I_{AB} = 5$ (δ_i — хим. смещение линии от ядра i). Спин-спиновая связь ядер, принадлежащих группам R_F и SF_5 по-видимому, отсутствует. В $C_3F_7SF_5$, $C_4F_9SF_5$ спектр от SF_5 остается без изменений. В $(C_2F_5)_2SF_4$ $(C_3F_7)_2SF_4$ спектр от ядер R_F таков же, как в R_FSF_5. От ядер SF_4 возникает одна линия, что указывает на эквивалентность четырех ядер F в SF_4. Это означает, что все ядра SF_4 лежат в одной плоскости, а связи C—S—C образуют угол 180°. В $CF_2CF_2OCF_2SF_4$ (цикл) спектр от SF_4 состоит из двух линий, расщепляющихся в триплеты. Это показывает, что ядра F в SF_4 стали неэквивалентными, по-видимому, из-за того, что угол C—S—C близок к 90°, вместо 180°. Далее, каждая пара ядер расщепляет линию от двух других в триплет. Положение линий описывается при следующих значениях констант: $|\delta_A - \delta_B| = 12{,}2\, I_{AB}$, $I_{AB} = 93$ *гц*. К. Валиев

62897. **Точная корреляция константы ядерного магнитного экранирования и определяемых из реактивности индуктивного и резонансного параметров *м*- и *п*-замещенных фторбензолов. Тафт** (A precise correlation of nuclear magnetic shielding in *m*- and *p*-substituted fluorobenzenes by inductive and resonance parameters from reactivity. Taft Robert W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1045—1049 (англ.)

Ранее (Gutowsky H. S. и др., J. Amer. Chem. Sóc., 1952, **74**, 4809) наблюдалась корреляция между константами Гамметта σ и константами магнитного экранирования ядер F в фторбензолах. Однако график σ и δ имеет разброс точек, превышающий ошибки измерений. Автор нашел точные ур-ния, связывающие значения σ и δ: для метазамещенных фторбензолов: $\delta_M^F = (0{,}583 \pm 0{,}026)\,\sigma_I - 0{,}02$, и для паразамещенных $\delta_\Pi^F = (0{,}583)\,\sigma_I + (1{,}880 \pm 0{,}081)\,\delta_R - 0{,}08$, где $\sigma_I + \sigma_R \equiv \sigma$, σ_I, σ_R — «индуктивная» и «резонансная» части константы σ, отражающие влияние заместителя на электронное распределение в молекуле соответственно через σ- и π-связи. Эти ур-ния хорошо объясняют имеющиеся эксперим. результаты благодаря учету разделения σ на индуктивную и резонансную части. Обсуждается смысл коэф. α и β в ур-ниях вида $\delta^F = \alpha\sigma_I + \beta\sigma_R$, а также вопрос о том, что установленная корреляция может служить эксперим. подтверждением ур-ния Гамметта $\lg(k/k_0) = \sigma\rho$. К. Валиев

62898. **Теоретическое и экспериментальное изучение формы кривых ядерного магнитного резонанса. Рокар** (Étude théorique et expérimentale des formes de courbes obtenues en résonance magnètique nucléaire. Rocard J. M.), Arch. sci., 1956, 9, № 3, 237—261 (франц.)

Изучалась форма кривых и поперечное время релаксации T_2^0 протонного резонанса (ПР) в слабых р-рах $Fe(NO_3)_3$. Наблюдались боковые линии ПР при $\Omega T_2^0 \gg 1$ и $\Omega T_2^0 \approx 1$, гда Ω — частота качания статич. магнитного поля H_0. В области $\Omega T_2^0 \gg 1$ при увеличении конц-ции Fe^{3+} в р-ре и H_0 от 0,001 н. и 0,7 *гс* до 0,005 н. и 2 *гс*, T_2^0 убывает от $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ *сек*. В области $\Omega T_2^0 \ll 1$ и $H_0 = 2$ *гс* T_2^0 убывает от $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ *сек*. при соответственном изменении конц-ии от 0,01 до 0,03 н. Для $H_0 = 0{,}7$ *гс* и конц-ии 0,0005 н. линия ПР становится настолько узкой, что обнаруживается эффект ее уширения несущими частотами.

У. Копвиллем

62899. **Спиновая релаксация протонов в водно-глицериновых растворах ионов Cr^{3+}. Морган, Мерфи, Нолле** (Proton spin relaxation in water-glycerin solutions of chromium (III) ions. Morgan L. O., Murphy J., Nolle A. W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 906—907 (англ.)

Протонная релаксация в р-рах, содержащих парамагнитные ионы, происходит в основном за счет локальных полей, создаваемых ионами. Существование устойчивых сольватных оболочек вокруг ионов Cr^{3+} усложняет картину, так как протоны, постоянно или временно (из-за обмена) входящие в сольватную оболочку, подвергаются действию более сильного локального поля, чем протоны, которые не могут участвовать в обмене. Пользуясь методом спинового эхо и работая с водно-глицериновыми смесями различного состава, авторы нашли, что в р-рах ионов $Cr(en)_3^{3+}$ имеется одна пара времен релаксации T_1 и T_2. В р-рах ионов $Cr(H_2O)_6^{3+}$ измерено 2 пары времен T_1 и T_2. Одну из них авторы относят к протонам OH, а другую — к протонам CH, не участвующим в обмене. Комплексы этилендиамина не содержат гидроксильных протонов, поэтому в р-рах $Cr(en)_3^{3+}$ наблюдается одна пара времен. Я. Шекун

62900. **Теория ядерного магнитного резонанса в Eu^{3+}. Эллиотт** (Theory of nuclear magnetic resonance in Eu^{3+}. Elliott R. J.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 1, 119—123 (англ.)

Основной уровень иона Eu^{3+} $^7F_0$ является простым: $J = 0$; поэтому в первом приближении эти ионы диамагнитны и обладают только ядерным магнетизмом. Можно ожидать, что между уровнями ядерного магнитного момента иона удастся наблюдать резонансное поглощение. Однако ядерные расщепления простого уровня могут измениться под влиянием следующего магнитного уровня иона $^7F_1$, который удален от нижнего только на 370 *см*$^{-1}$. Автор нашел, что под влиянием этого уровня расщепления простого уровня уменьшаются в $(1-\alpha)$ раз: $-(\mu_N\beta_N/I)Hm(1-\alpha)$, $\alpha = 0{,}89$. В соответствии с этим вероятности переходов будут меньше в $(1-\alpha)^2$ раз. Это показывает, что обнаружить эффект будет труднее, чем обычный ядерный резонанс. Рассматривается влияние на положение резонансных линий анизотропии кристаллич. поля и квадрупольного момента ядра. К. Валиев

62901. **Магнитное изучение некоторых комплексов кобальта с аминокислотами и пептидами. Уайт, Уэйсман, Ли** (Magnetic studies of some cobalt complexes of amino acids and peptides. White

James M., Weismann Theodore J., Li Norman C.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 126—127 (англ.)

Методом Гуи измерена магнитная восприимчивость водн. р-ров комплексов 2-валентного Co с глицилглицином (I), триглицином (II), цистеином (III), глицином (IV), три-(оксиметил) аминометаном (V), окисленным глутатионом, имидазолом. Все соединения парамагнитны с μ(эфф.) 3,86—5,05 μ_B. Сделан вывод о преимущественно ионном типе связи в изученных комплексах. I и II обладают тетраэдрич. строением, III и IV — октаэдрическим. Характер связи изменяется при окислении. Окисленные комплексы обладают преимущественно ковалентными связями. Для I окисление приводит к образованию двуядерного соединения с двумя кислородными мостиками, тогда как III окисляется до диамагнитного Co (цистеин)$_3^{3-}$.
В. Белова

62902. **Магнитные восприимчивости хлоридов урана (5+) и урана (3+). Хандлер, Хатчисон** (Magnetic susceptibilites of uranium (V) and uranium (III) chlorides. Handler Paul, Hutchison Clyde A., Jr), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1210—1213 (англ.)

Методом Гуи в интервале от 14 до 300° K измерена магнитная восприимчивость (MB) UCl_5 (I), UCl_3 (II) и твердых р-ров II в $LaCl_3$ (III). Приведены графики зависимости U^{5+} χ_m^{-1} и U^{3+} χ_m^{-1} *моль см*$^{-3}$ от т-ры. Магнитные моменты вычислялись по ф-ле $\mu_{(\text{эксп.})} = [(3k/\beta^2 N)\sigma^{-1}]^{1/2} = (7,997\sigma^{-1})^{1/2}$, где σ — наклон прямолинейного участка кривых. Вычислена $\Delta = (\chi/\sigma)^{-1}$—300 при 300° K. Получены следующие значения $\mu_{(\text{эксп.})}$ и Δ: для I 2,00 и 99; II 3,76 и 75; III 3,80 и 58 соответственно. MB изученных в-в подчиняется закону Кюри — Вейсса лишь в малом интервале т-р. При низких т-рах χ^{-1} I и II стремится к нулю при $T \to 0$. Для II при ~ 23° K обнаружен антиферромагнитный переход. Разб. р-ры II в III по магнитным свойствам близки к $Nd(C_2H_5SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, для которого доказано наличие трех f-электронов у Nd^{3+}. MB U^{3+} при бесконечном разбавлении может с точностью ±4% для всех т-р быть представлена соотношением U^{3+} $\chi_m = (0,785/T) + 0,0028$.
В. Белова

62903. **Изменения магнитных свойств метгемоглобина при обезвоживании и присоединении воды. Хабердицль, Хавеман** (Magnetisches Verhalten des Methämoglobins bei Entwässerung und Wiederaufnahme von H_2O. Haberditzl W., Havemann R.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 2, 31—32 (нем.)

При обезвоживании метгемоглобина над P_2O_5 его парамагнетизм падает до величины, соответствующей одному неспаренному электрону на атом Fe. Это явление объясняется согласно Горовицу (Haurowitz F., J. Biol. Chem., 1951, 193, 442) образованием при обезвоживании дополнительных ковалентных связей между Fe и глобином. Диамагнетизм порфириновой компоненты и белка в обезвоженном состоянии соответствует $\chi_g = -0,77 \cdot 10^{-6}$ CGS/*г*. При гидратировании обезвоженного метгемоглобина парамагнетизм возрастает значительно медленнее, чем содержание воды, и начинает заметно увеличиваться лишь после того, как содержание воды достигает 100 молекул на 1 молекулу гема. Магнитные данные показывают, что при обезвоживании не только образуются дополнительные связи Fe-белок (по мнению авторов — внутримолекулярные), но и изменяется магнитная восприимчивость, а следовательно, и структура глобина. Л. Б.

62904. **Об отклонениях между вычисленными и экспериментально измеренными величинами молекулярных рефракций некоторых производных пара-алкоксибензойных кислот. Тер-Минасян Л. Е.,** Докл. АН Арм. ССР, 1957, 24, № 1, 19—26

Измерены n_D^{20} и найдены MR_D производных *n*-алкоксибензойных к-т. Введение алкоксильной группы в молекулу этилового эфира бензойной к-ты в пара-положение вызывает экзальтацию MR_D вследствие смещения электронов от алкоксильной группы к ароматич. ядру. При введении группы CH_3O экзальтация равна 1,75. С увеличением алкильного радикала наблюдается повышение экзальтации до 2,21 для C_4H_9O. Ацетилирование пара-оксигруппы устраняет экзальтацию MR_D, что объясняется обратным смещением электронной плотности, вследствие противоположно направленного сдвига электронов в самой ацетильной группе. Введение алкоксигруппы в ортоположение вызывает значительно меньшую экзальтацию.
С. Барденштейн

62905. **К общей теории молекул с внутренним вращением. I. Зайцев Г. А.,** Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 6, 729—741

Разработан общий метод описания произвольных молекул с волчками, испытывающими внутреннее вращение, при одновременном наличии вращений и колебаний. Вводится несколько систем координат, связанных с равновесными конфигурациями атомов остова и волчков: 1) основная система координат (СК) — начало связано с равновесной конфигурацией атомов остова (в частном случае симметричных волчков совпадает с центром масс молекулы, вычисленным для равновесных положений атомов в остове и в волчках), 2) СК остова — начало совпадает с началом основной СК, оси связаны с равновесной конфигурацией атомов остова; СК вращается относительно основной СК, 3) СК волчков. Начало каждой СК на оси вращения волчка, одна ось по оси вращения, другая направлена в центр тяжести волчка. Для молекулы с N атомами и n волчками независимыми являются 3 координаты центра масс молекулы в неподвижной СК; 3 угла Эйлера, определяющих поворот СК остова относительно основной СК, n углов φ_k поворотов волчков и $N_1 = 3N - 6 - n$ независимых колебательных координат, которые вводятся как независимые линейные комбинации отклонения координат атомов остова или волчков от равновесных положений в СК остова или волчков, соответственно. Получены выражения ряда величин, характеризующих молекулы с волчками, через независимые координаты: радиусы-векторы и векторы скорости атомов остова и волчков и центров масс волчков в различных системах координат; тензор инерции всей молекулы в системе координат остова, компоненты которого зависят от φ_k в общем случае и не зависят в случае симметричных волчков; момент кол-ва движения волчка или остова в связанной с ними СК. Получено общее выражение кинетич. энергии молекулы как функции независимых колебательных и вращательных координат, которое может быть представлено как сумма колебательной части, вращательной части и кинетич. энергии связи вращений и колебаний. При $n = 0$ ф-лы переходят в известные ф-лы для квазитвердых молекул.
Т. Биритейн

62906. **Исследование насыщенных углеводородов при низких температурах с помощью ультразвука. Янг, Петраускас** (Ultrasonic studies of saturated hydrocarbons at low temperatures. Young Jessie M., Petrauskas A. A.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 5, 943—948 (англ.)

С целью изучения внутреннего вращения в насыщ. углеводородах исследовано распространение ультразвука в жидких 2-метилбутане (I), 3-метилпентане

(II), *н*-пентане (III), 2,3-диметилбутане (IV), 2,2-диметилбутане (V) и в смеси II и III, 1 : 1 (по объему). В I, II и IV наблюдались максимумы поглощения, которые авторы приписывают поворотной изомеризации молекул. Т-ра и высота максимума увеличиваются с ростом частоты f (для I от 170 до 230° К). В IV высота максимума меньше, чем в I и II. В III максимум, по-видимому, находится вне исследованной области т-р (170—260° К). Отсутствие максимума в V объясняется тем, что в V все 3 поворотных изомера имеют одинаковые энергии. Скорость ультразвука во всех случаях монотонно убывает с т-рой (для I от 2000 *м/сек* при 120° К до ~1000 *м/сек* при 300° К); дисперсии не наблюдалось. Ширина кривых зависимости поглощения от f для I хорошо согласуется с теоретич. шириной для одного времени релаксации. Из зависимости частоты, соответствующей максимуму поглощения от т-ры, определены для I, II и IV энергии активации F для перехода из менее устойчивого в более устойчивый поворотный изомер: I и II 4,7 и для IV 3,25 *ккал/моль*. В смеси II с III, содержащей 39% молекул II, максимум поглощения находится при той же т-ре, что в II, и его высота составляет 41% от высоты максимума в II. Это подтверждает, что за поглощение ответственен внутримолекулярный процесс (внутреннее вращение вокруг средней связи C—C в I и IV и вокруг второй и третьей связей C—C в II).
О. Птицын

62907. **Релаксационные процессы и спектры ядерного магнитного резонанса. II. Заторможенное внутреннее вращение амидов. Гутовский, Холм** (Rate processes and nuclear magnetic resonance spectra. II. Hindered internal rotation of amides. Gutowsky H. S., Holm C. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1228—1234 (англ.)

С помощью ядерного парамагнитного резонанса исследовано внутреннее вращение вокруг связи C—N в N,N-диметилформамиде (I), N,N-диметилацетамиде (II), N-метилформамиде (III), N-метилацетамиде (IV), N-метилформанилиде (V) и N-метилацетанилиде (VI). В спектре I наблюдается слабый максимум, соответствующий протону группы HCO, и сильный дублет, соответствующий протонам двух групп CH_3. Аналогичный дублет наблюдается и в спектре II. Наличие дублета объясняется хим. сдвигом, из-за различного электронного окружения ядер. Такое различие может иметь место, если значительным весом обладает резонансная структура с двойной связью C=N+, что приводит к выводу о плоском строении молекул I и II. При повышении т-ры (от 236 до 369° К для I и от 249 до 322,5° К для II) дублет сливается в одну линию, что объясняется увеличением скорости переориентации групп CH_3. Энергии активации для процесса переориентации равны для I и II соответственно 7 ± 3 и 12 ± 2 *ккал/моль*. В спектрах III и IV также наблюдаются дублеты CH_3 групп, но они обусловлены не хим. сдвигом, а взаимодействием группы CH_3 с группой NH. Это, по-видимому, подтверждает высказанное ранее (РЖХим, 1956, 9084) мнение, согласно которому в III и IV реально осуществляется только одна конфигурация, причем из сравнения спектров III и IV следует, что эта конфигурация должна быть в обоих случаях одинаковой. В V и VI дублеты не наблюдаются, что также указывает на осуществление только одной конфигурации. Разработаны также математич. методы вычисления константы скоростей процессов, которые приводят к сужению линий поглощения в ядерном магнитном резонансе, имеющих дискретные компоненты. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 7205.
О. Птицын

62908. **Водородная связь. Обзор современного положения. Коулсон** (The hydrogen bond — A review of the present position. Coulson C. A.), Research, 1957, **10**, № 4, 149—159 (англ.)
Обзор. Библ. 49 назв.

62909 Д. **Микроволновая дисперсия и водородная связь в некоторых спиртах. Бро** (Dispersion ultrahertzienne et liaison hydrogène dans quelques alcools. Thèse pour le Doctorat. Brot Paul-Claude), Ann. Univ. Paris, 1956, **26**, № 3, 416—417 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 53697.

См. также: структура молекул: по рентген. данным 62921, 62925, 62931. Спектры 62945, 63127, 63177, 63263. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 63153, 63166. Магнитные св-ва 62961, 62962. Межмол. взаимодействие и водородная связь 62933, 63159, 63387, 63724, 20927Бх, 20939Бх.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

62910. **О структуре различных агрегатных состояний. Закман** (Über die Struktur der Aggregatzustände. Sackmann Horst), Urania (DDR), 1956, **19**, № 8, 302—309 (нем.)
Популярная статья.
А. Алмазов

62911. **Структурные инварианты и полуинварианты в нецентросимметричных пространственных группах. Хауптман, Карл** (Structure invariants and seminvariants for non-centrosymmetric space groups. Hauptman H., Karle J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 45—55 (англ.)

Независимо от выбора начала координат в нецентросимметричных пространственных группах можно образовать линейные комбинации фаз φ_h структурных факторов F_h, зависящие только от структуры, т. е. являющиеся инвариантами. Аналогичные комбинации для некоторых фиксированных форм структурных факторов названы полуинвариантами. В общем случае $F_h = X + iY$, $X = \Sigma_i f_{ih}\xi$, $Y = \Sigma i f_{ih}\eta$, где $\xi = \cos$, и $\eta = \sin 2\pi(hx + ky + lz)$. Два начала координат в какой-либо пространственной группе называются эквивалентными, если они дают тождественную форму F_h. Совокупности всех эквивалентных начал образуют классы. Все 138 нецентросимметричных пространственных групп разбиваются на 3 категории, соответствующие наличию в них 1, 2 или 4 эквивалентных классов, и на 30 типов по возможным для них инвариантам и полуинвариантам. Для каждого типа инварианты представляют собой линейные комбинации $\Sigma A_h \varphi_h$, где A_h — целые числа, такие, что $\Sigma A_h h_i \equiv 0 \pmod{\omega_i}$. Значения модулей ω_i найдены для каждого типа. Аналогично определяются полуинварианты. Инвариант структуры, энантиоморфной данной, имеет обратный знак. Достаточное число абс. значений структурных факторов определяет величину всех структурных инвариантов Если выбрана форма структурного фактора, то определяется и величина полуинварианта.
Б. В.

62912. **Статистика комплексных функций: применение к кристаллографии. Берто** (La statistique des fonctions complexes: application à la cristallographie. Bertaut E. F.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 5, 455—460 (франц.; рез. англ.)

Оценивая вероятность для одной какой-нибудь комплексной функции, выводят из нее функцию распределения модулей, напр. структурных факторов (Wilson A. J. C., Acta crystallogr., 1949, **2**, 318). Введя

дополнительные критерии, позволяющие отличить групы с центром и без центра симметрии, автор нашел выражение вероятности для m комплексных функций, которое может служить для определения наиболее вероятных фаз. Даются 2 применения. Одно показывает, что если $\varphi(h)$, $\varphi(h')$ и $\varphi(h'')$ — фазы рефлексов (h), (h') и (h''), причем $h + h' + h'' = 0$, то $\cos[\varphi(h) + \varphi(h') + \varphi(h'')]$, вероятно, положителен. Это является обобщением соотношения Сэйра — Кокрана — Захариазена для центросимметричного случая, где $s(h)s(h')s(h'')$, вероятно, положительно. Второе применение относится к определению знаков инвариантных (не зависящих от выбора начала) рефлексов в группах без центра симметрии. Л. Татаринова

62913. Методы «взвешенных проекций» и «наложения сечений» в структурном анализе кристаллов. Порай-Кошиц М. А., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 31—40

Дается простая трактовка сущности взвешенных (обобщенных) проекций. Детально рассмотрен частный случай структуры с атомами, распределенными по слоям, делящими ячейку на n частей. Показано, что комбинации взвешенных проекций дают тот же результат, что и метод наложения сечений Буса (Booth D., Trans. Faraday Soc., 1945, **41**, 434). Применение метода комбинирования взвешенных проекций рассмотрено на примере кристалла Cs_2CoCl_4.
М. Порай-Кошиц

62914. Метод приведения экспериментальных рентгеновских интенсивностей к абсолютной шкале. Крог-Му (A method for converting experimental X-ray intensities to an absolute scale. Krogh-Moe Jan), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 951—953 (англ.)

Дальнейшее развитие аналитич. метода, первоначально примененного для жидких рассеивателей и для установления связи плотности образца с интенсивностями рассеянных рентгеновских лучей для порошковых дифракционных картин. Выведенное соотношение может быть использовано для приведения эксперим. интенсивностей к абс. шкале. Т. Тархова

62915. О рациональности применения для исследования монокристаллов фокусирующих монохроматоров. Войчах (Ist Anwendung von fokussierenden Monochromatoren für Einkristall-Untersuchungen sinnvoll? Woitschach J.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 5-6, 471—476 (нем.)

Утверждается, что для метода вращения (при фотографич. регистрации) оказывается более предпочтительным использование плоского монохроматора (пентаэритрит, LiF по Фанкухену) сравнительно с изогнутым кварцевым монохроматором по Иоганссону при равных прочих условиях. Рентгенограммы, снятые с плоским монохроматором, дают четкие фотометрич. кривые с резко выделяющимися узкими максимумами. Фотометрич. кривые снимков вращения с фокусирующим монохроматором (если кристалл помещен в фокусе) содержат весьма широкие и размытые максимумы. При фокусировке же на пленку теряется основное преимущество изогнутого монохроматора (высокая интенсивность отражений), поскольку на кристалл попадает лишь часть пучка, сходящегося на пленке. Р. З.

62916. Кристаллографические расчеты на быстродействующей цифровой вычислительной машине СВАК. Спаркс, Прозен, Круз, Трублад (Crystallographic calculations on the high-speed digital computer SWAC. Sparks R. A., Prosen R. J., Kruse F. H., Trueblood K. N.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 4, 350—358 (англ.)

Дается краткое описание программ для вычисления структурных факторов, суммирования рядов Фурье, уточнения координат методами дифференциального Фурье-синтеза и наименьших квадратов, а также для вспомогательных расчетов: перехода от $I(hkl)$ к $|F(hkl)|$, локализации максимумов Фурье-синтезов, определения межатомных расстояний и углов. Программы учитывают возможность введения анизотропных атомных температурных факторов. Программы не рассчитаны на максим. экономию машинного времени, но пригодны почти для любого кристалла любой симметрии. М. Порай-Кошиц

62917. *K*-поверхности и диффузное рассеяние рентгеновских лучей. Прасад, Вустер (K-surfaces and diffuse X-ray reflexions. Prasad S. C., Wooster W. A.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 304—308 (англ.)

62918. Дебаеграммы тонких слоев. Ольбрихт, Кёниг (Debye — Scherrer. Diagramme dünner Schichten. Olbricht K. H., König H.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 10, 234 (нем.)

Пленка Ag площадью 4 *см*² и толщиной в 100 A, полученная осаждением пара на стеклянную пластинку (подложка коллодиевая с конденсированным SiO), соскабливалась бритвой и с помощью р-ра цапон-лака собиралась в крупинку диам. 0,3 *мм*. Последняя приклеивалась к краю кварцевой нити диам. 0,15 *мм* и на нити устанавливалась в камере Дебая. В фильтрованном (через пленку Ni) Cu-K_α-излучении при режиме 34 *кв* и 14 *ма* за один час получалась рентгенограмма с хорошо выраженными линиями. Таким образом, 40 *μг* в-ва оказалось достаточно для получения снимка. Для сравнения приводится и электронограмма от такой же Ag-пленки толщиной 100 A. Ю. Самарин

62919. Систематический анализ структуры саж. Александер, Соммер (Systematic analysis of carbon black structures. Alexander Leroy E., Sommer Elmer C.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1646—1649 (англ.)

На рентгеновском дифрактометре с Г.—М.-счетчиком с монитором получены кривые интенсивности рентгеновского рассеяния для 3 образцов саж: ацетиленовой (А), Micronex (М) и Furnex (Ф). Путем сопоставления профиля линий 002 и 10 на приведенных к электронным единицам эксперим. кривых интенсивности с рассчитанными кривыми (Franklin R. E., Acta crystallogr., 1950, **3**, 107) определены высота и поперечник групп параллельных слоев L_c и L_a, доля дезориентированного в-ва, доля одиночных слоев и выбрано распределение кол-ва слоев по их числу в параллельной группе. Наибольшие L_a и L_c найдены для А (соответственно 21,9 и 19,0 A), наименьшие — для М (12,0 и 12,0 A); дезориентированного С больше в М (0,205 от всего кол-ва) и нет в А. Л. Разумова

62920. Рентгеновская спектроскопия твердых растворов алюминия и магния в мягкой области спектра. Гейл, Троттер (Soft X-ray spectroscopy of solid solutions of aluminium and magnesium. Gale B., Trotter J.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 8, 759—770 (англ.)

$L_{II,III}$-спектры испускания Mg и Al в твердых р-рах состава 4,1; 6,6; 11,5 ат. % Al в Mg и 12,2 ат. % Mg в Al исследовались на вакуумном рентгеновском спектрографе с дифракционной решеткой. При съемке чистых Mg и Al последние испарялись на поверхность медного анода из спец. печки. При съемке сплавов анодом служили прокатанные и отожженные при 400° фольги ($4 \times 1{,}2 \times 0{,}1$ *см*), напаянные на медную поверхность. Состав сплавов определялся химически и рентгеноструктурно (по величинам параметров решетки). Вакуум в приборе был порядка $5 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст., режим работы рентгеновской трубки 2,5 *кв* и 100 *ма*, разрешающая способность прибора 0,3 A. В спектрах испускания металла-основы наблюдается

сглаживание минимума тонкой структуры и увеличение интенсивности пика по мере увеличения конц-ии второго компонента. Ширина полосы и ее положение не меняются (с точностью 0,02 *эв*). Тонкая структура эмиссионной полосы компонента-примеси резко зависит от его конц-ии, ширина полосы имеет промежуточное значение (9 *эв*) между шириной полос чистых металлов (7,4 *эв* для Mg и 13,2 *эв* для Al), а край полосы смещается в длинноволновую сторону для Al (от 170,8 до 171,8 A) и в коротковолновую сторону для Mg (от 250,5 до 249,5 A). Полученные результаты находятся в качеств. согласии с представлениями о том, что вблизи атомов примеси (иной валентности, чем атомы основы) энергетич. полоса сплава испытывает сильные возмущения, которые можно приближенно описать как действие кулоновского потенциала атома примеси, экранированного близлежащими электронами зоны проводимости кристалла.

Р. Баринский

62921. Рентгенографическое и магнитное изучение селенидов никеля в интервале составов от NiSe до $NiSe_2$. Грёнволль, Якобсен (X-ray and magnetic study of nickel selenides in the range NiSe to $NiSe_2$. Grønvold Fredrik, Jacobsen Einar), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1440—1454 (англ.)

При рентгенографич. (методы порошка и Вейссенберга, $\lambda Cu\text{-}K_\alpha$, $\lambda Fe\text{-}K_\alpha$) изучении селенидов Ni в ряду от NiSe до $NiSe_2$ обнаружены 2 фазы. Первая из них с областью гомогенности от $NiSe_{1,02}$ до $NiSe_{1,30}$ имеет структуру типа NiAs вплоть до состава $NiSe_{1,20}$, при более высоком содержании Se она превращается в монокл. (псевдогексагон) с удвоенной величиной *c*; параметры решетки меняются в следующих пределах: NiSe *a* 3,6613, *c* 5,3562A, $NiSe_{1,30}$ *a* 6,196, *b* 3,634, *c* 2×5,232A, β 90,78°; ρ (пикн.) уменьшается при этом от 7,269 до 6,918. Авторы считают, что здесь образуется твердый р-р Se в NiSe с замещением атомов Ni при увеличении конц-ии Se. Вторая фаза $NiSe_x$ имеет узкую область гомогенности (*x* близко к 2) и кристаллизуется в структурном типе пирита; *a* равно 5,9626A для $NiSe_{1,975}$ и 5,9604A для $NiSe_{2,00}$; миним. найденное расстояние Se — Se 2,40 A. Магнитные измерения (метод Гюи) показали, что все образцы слабо парамагнитны, причем для тех из них, в которых содержание Se больше, чем $NiSe_{1,07}$, обнаружено небольшое увеличение магнитной проницаемости с увеличением т-ры. Эффективный магнитный момент при 450° равен 1,08 μ_B для $NiSe_{1,00}$ и 1,34 для $NiSe_{2,00}$.

П. Зоркий

62922. Межплоскостные расстояния в твердых растворах никеля. Пирсон, Томпсон (The lattice spacings of nickel solid solutions. Pearson W. B., Thompson L. T.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 4, 349—357 (англ.)

Представлены данные новых измерений межплоскостных расстояний в граничных твердых р-рах Ni с Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Ge, In, Sn и исследована зависимость между деформацией решетки и понижением т-ры солидуса в твердых р-рах элементов первого большого периода в Ni.

Резюме авторов

62923. Новая сверхструктура окиси никеля. Финч, Синха (A new superstructure of nickel oxide. Finch G. I., Sinha K. P.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5, 623—627 (англ.)

Нагреванием на воздухе при 500° в течение 2 час. электролитически осажденных на поликристаллич. поверхностях Pt пленок Ni (содержащих, по-видимому, примеси гидроокиси Ni или H_2) получены пленки окиси Ni. Структура их, как показало электронографич. исследование, наиболее хорошо описывается структурой типа шпинели с избытком атомов металла (*a* 8,12 A, ф. гр. *Fd3m*) с содержанием элементарной ячейки состава $Ni_{28}O_{32}$.

В. Г.

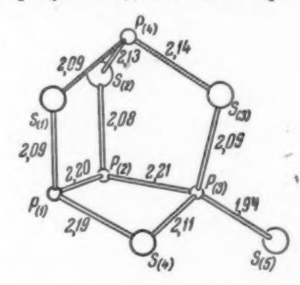
62924. Изучение окислов рения. Магнели (Studies on rhenium oxides. Magnéli Arne), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 28—33 (англ.)

Установлено существование высокотемпературной модификации ReO_2, устойчивой в интервале 300—1050°. Рентгенографически (метод порошка, вращения и Вейссенберга) установлена принадлежность к ромбич. сингонии, *a* 4,8094, *b* 5,6433, *c* 4,6007 (все ± 0,0005 A), ρ (выч.) 11,61, $Z = 4$, ф. гр. *Pbcn*. Координаты атомов Re определены из линейных сечений функции Паттерсона, положение атомов O определено геометрич. анализом и уточнено по тем рефлексам рентгенограмм, вклад Re в которые равен нулю. Re в 4(*c*) с $y = 0{,}110$; O в 8(*d*) с $x = 0{,}25$, $y = 0{,}36$, $z = 0{,}125$. Структура содержит зигзагообразные цепи октаэдров ReO_6, сходные с одной стороны с цепями в бруките, а с другой — в рутиле. Структуру можно рассматривать как гексагон. плотнейшую упаковку O с Re в октаэдрич. пустотах. Расстояние Re — Re 2,61 A внутри цепочки указывает, по мнению автора, на ковалентную связь между атомами Re. С этой точки зрения рассмотрены расстояния M—M в двуокисях Ti, V, Mo, W, Tc и Re в зависимости от числа лишних (сверх 4) валентных электронов.

Л. Ковба

62925. Кристаллическая структура P_4S_5. Хаутен, Вибенга (The crystal structure of P_4S_5. Houten S. van, Wiebenga E. H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 156—160 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания и Вейссенберга, $\lambda Cu\text{-}K_\alpha$) исследованы кристаллы P_4S_5 (I). Параметры решетки: *a* 6,41, *b* 10,94, *c* 6,69 A, β 111,7± ± 0,4°, ρ (эксп.) 2,17, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Координаты атомов определены из 3-мерного синтеза Паттерсона и уточнены по ряду последовательных проекций Фурье.



Расчеты проведены с помощью машины IBM. Молекула I асимметрична (см. рис.) и поэтому I должен быть оптически активным. Межатомные расстояния (в A): P — S 2,08—2,19, P — P 2,20 и 2,21, P = S 1,94; кратчайшее межмолекулярное расстояние 3,68 A.

В. Глазков

62926. Кристаллохимия нестехиометрических окислов пятивалентного ванадия: кристаллическая структура $Li_{1+x}V_3O_8$. Уодсли (Crystal chemistry of nonstoichiometric pentavalent vanadium oxides: crystal structure of $Li_{1+x}V_3O_8$. Wadsley A. D.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 261—267 (англ.)

Рентгенографически определена кристаллич. структура γ-фазы системы $LiVO_3 - V_2O_5$. Состав фазы — $Li_{1+x}V_3O_8$, иглообразные кристаллы сине-черного цвета относятся к моноклин. системе, ф. гр. $P2_1/m$, *a* 6,68, *b* 3,60, *c* 12,03 A, β 107°50′, ρ (изм.) 3,45, ρ (рент.) (для $Li_3V_6O_{16}$) 3,49. Все атомы в положения 2(*e*) $x^1/_4z$. Координаты атомов V определены из проекции *P*(*u*0*w*),

координаты остальных атомов — из проекции ρ (*x*0*z*). Структура состоит из октаэдров VO_6 и тригон. бипирамид VO_5, образующих слои. Слои соединяются между собой положительными ионами Li, часть которых находится между слоями в октаэдрич. положениях, а другая часть (сверх 3),— по-видимому, в тетраэдрич. положениях. Проведено кристаллохим. сравнение кислородных соединений V(5+). Р. Озеров

62927. **О ломонтите Карагайлинского месторождения в Казахстане. Янулова М. К.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 3, 424—428

Дано минералогич. описание ломонтита Карагайлинского месторождения. Оптич. данные: двуосный отрицательный с косым (часто волнистым) погасанием, n_p 1,505, n_m 1,513, n_g 1,515; угол между n_g и {110} 36—40°. Наблюдается совершенная спайность по призме и пинакоиду: ρ (эксп.) 2,42—2,43. Хим. ф-ла: $(Ca_{3,97}Mg_{0,2}Ba_{0,04}) \times [(Al_{7,83}Fe_{0,19})(Si_{15,65}Al_{0,35})O_{48}] \cdot 14H_2O$. Приведены данные порошкограммы (λCu-K_α). Результаты исследований сравниваются с полученными для ломонтита и леонгардита Новой Зеландии (Coombs D. S., Amer Mineralogist 1952, **37**, 812). По мнению автора, изученный минерал тождественен β-леонгардиту (капорпиониту). П. Зоркий

62928. **Минерал с перемежающимися слоями сапонита — талька из Монте Кьяро (Валь ди Таро, Эмилианские Аппенины). Альетти** (Il minerale a strati misti saponite — talco di Monte Chiaro (Val di Taro, Appennino Emiliano). Alietti Andrea), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 3-4, 201—207 (итал.)

62929. **Присутствие минерала с перемежающимися слоями хлорита — вермикулита («набухающие» хлориты) в диабазах Россены и Кампотреры, Эмилианские Аппенины. Галлителли** (Sulla presenza di un minerale a strati misti clorite — vermiculite («swelling chlorite») nei diabasi di Rossena e Campotrera nell'Appennino emiliano. Gallitelli Paolo), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 3-4, 146—154 (итал.)

62930. **Структура кристаллической цитидиловой кислоты *b*. Альвер, Фурберг** (The structure of crystalline cytidylic acid b. Alver E., Furberg S.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 188 (англ.)

Ранее (Furberg S., Nature, 1949, **164**, 22) были определены параметры решетки и ф. гр. b-$C_9H_{14}N_3O_8P$. В настоящей работе приведены предварительные данные структурного исследования. Подтверждено (РЖХим, 1956, 22781), что группа PO_4 связана с рибозным кольцом в положении 3'. Л. Ковба

62931. **Рентгеноструктурное исследование 1,3-ди-(*п*-бромбензаль)-циклопентанона-2. Беккер, Плато, Плит** (Röntgenographische Strukturuntersuchung von 1,3-Di-(*p*-brombenzal)-cyclopentanon-(2). Becker K. A., Plato K., Plieth K.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 96—100 (нем.)

Исследование проведено с целью установления структурной ф-лы 1,3-ди(*п*-бромбензаль)-циклопентанона-2. Параметры ромбич. решетки: *a* 7,24, *b* 37,28, *c* 5,99 A, $Z = 4$, ф. гр. $Abm2$ (без центра симметрии). Структура определена по проекциям Паттерсона и Фурье (100) и (001) с применением метода последовательных приближений. Для окончательных координат с температурной поправкой $B = 2,76$, $R_{(001)} = 0,22$, $R_{(100)} = 0,19$. Молекула имеет симметричную *транс-транс*-форму. Атомы молекулы не находятся в одной плоскости: бензольные кольца повернуты около линии $C_{(2)}$—$C_{(5)}$, 5-членное кольцо выведено из плоскости атомов $C_{(5)}$—$C_{(7)}$—$C_{(8)}$ на 21°. Межатомные расстояния в молекуле указывают на взаимодействие сопряженных связей и на возможность следующих валентных состояний: 1) $Br^+ = C_6H_4 = CH - C_5H_4(-O^-) = CH - C_6H_4 - Br$; 2) $Br - C_6H_4 - CH = C_5H_4(O^-) - CH = C_6H_4 = Br^+$; 3) $Br - C_6H_4 - CH = C_5H_4(=O) = CH - C_6H_4 - Br$. Е. Шугам

62932. **Данные рентгеновских порошкограмм стероидов. Парсонс, Беэр, Бейкер** (Steroid X-ray diffraction powder data. Parsons Jonathan, Beher William T., Baker Gizella D.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 5, 762—766 (англ.)

Приведены порошкограммы и значения *I* и *d* для 32 стероидов. В. Г.

62933. **Водородные связи в кристаллах. X. Изотопный эффект и тепловое расширение «некооперированных» водородных связей в фурановой кислоте. Поллок, Уббелоде, Видуорд** (Hydrogen bonds in crystals. X. The isotope effect and thermal expansion of non-cooperative hydrogen bonds in furoic acid. Pollock J. McC., Ubbelohde A. R., Woodward Ida), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1201, 149—158 (англ.)

Ранее (часть IX, РЖХим, 1955, 15817) изучалось влияние изотопного эффекта в в-вах с короткими Н-связями, образующими в кристалле трехмерную сетку или спирали. В фурановой к-те (I) с помощью коротких Н-связей образуются изолированные димеры. Замещение атомов Н ОН-групп на атомы D ведет к расширению в направлении Н-связи на $\sim 10,2 \cdot 10^{-3}$ A. Максимум теплового расширения кристалла I наблюдается в направлении ван-дер-ваальсового взаимодействия. Этим I резко отличается от щавелевой и ацетилендикарбоновой к-т, где наибольшее тепловое расширение происходит вдоль коротких Н-связей. В. Пахомов

62934. **Влияние химической связи на атомное рассеяние электронов. Вайнштейн Б. К., Дворянкин В. Ф.,** Кристаллография, 1956, **1**, № 6, 626—630

Отмечается, что кривые атомного рассеяния электронов *f*(эл.) значительно чувствительнее к изменениям в строении электронной оболочки, чем рентгеновские кривые *f* (рентг.), поскольку рассеяние электронов является эффектом, обусловленным разностью потенциалов, создаваемых ядром и электронной оболочкой. Эта чувствительность использована для исследования влияния хим. связи на строение атома O в решетке Li_2O. Из измеренных интенсивностей рассеяния электронов на Li_2O найдены опытные кривые *f* (эл.) Li и O. Сравнение их с теоретич. для нейтрального, ионизированного и ковалентно связанного атома O дало наилучшее совпадение с последней кривой, что указывает на преимущественно ковалентный характер связи в Li_2O. Б. В.

62935. **Применение метода ионной очистки в электронографии. Изучение структуры термически напыленных слоев золота на кристаллической или аморфной подложке. Трийа, Терао, Терсиян, Жерве** (Applicàtion de la méthode de décapage ionique en diffraction électronique: Étude de la structure de dépôts thermiques d'or sur des supports cristallisés ou amorphes. Trillat Jean Jacques, Terao Nobuzo, Tertian Léa, Gervais Henri), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 406—412 (франц.; рез. англ.)

Описано приспособление к электронографам и отражательным электронным микроскопам, позволяющее производить в процессе исследований очистку поверх-

ности изучаемого образца путем ионной бомбардировки последнего. Указанное приспособление использовано авторами при электронографич. исследованиях тонких слоев Au, напыленных на аморфные (стекло) и кристаллич. (NaCl) подложки для непрерывного изучения взаимодействия между подложкой и напыленным металлом. М. Розенфельд

62936. Кинематическая электронная дифракция. Тун (Kinematische Elektronenbeugung. Thun R.), Umschau, 1956, **56**, № 22, 688—692 (нем.)

Приводятся примеры изучения различных процессов в металлич. системах съемкой на движущуюся пластинку или пленку. При нагревании и последующем охлаждении пленки конденсированного в вакууме Co до 150° наблюдались диффузные линии; между 150 и 300°, помимо этих линий, наблюдались линии гексагон. фазы и уже с 300° (вместо 450° по литературным данным) появляется куб. Co, но еще при 600° наблюдаются линии гексагон. фазы. При охлаждении вплоть до комнатной т-ры куб. фаза выражена сильнее гексагон. Автор объясняет эти явления с помощью правила Оствальда. Наблюдалось также образование Cu_3Sb при нагревании двухслойной пленки Cu + Sb, окисление Mg при съемке на отражение, различные фазы в системе Ag—Sn. Описывается прибор для сублимации двух (и трех) компонентов с образованием встречных клиновидных слоев. Указывается на возможность с помощью кинематич. электронографии подобных слоев проверять и определять диаграммы состояния и, в частности, производить первое исследование (просмотр) неизвестных многокомпонентных сплавов. З. П.

62937. Электронографическое исследование сплавов Bi и Sb и некоторых окислов этих элементов. Пинскер З. Г., Орехов О. С., Мяллер А. И., Кристаллография, 1956, **1**, № 2, 239—240

Электронографически исследованы пленки, полученные одновременной конденсацией Bi и Sb на целлулоид и NaCl. С повышением т-ры конденсации и отжига от комнатной до 100° для целлулоида и до 300—350° для NaCl улучшалась степень ориентации кристалликов в пленках. Во всей области конц-ий обнаружена структура, отвечающая Bi или Sb с непрерывно меняющимися параметрами: *a* от 4,53 (со стороны Bi) до 4,29 A и *c* от 11,88 до 11,42 A. Рассмотрена взаимная ориентация кристаллитов пленок и подкладки. Исследовались также продукты окисления пленок Bi и Sb при нагревании в условиях форвакуума. В. Глазков

62938. Исследование бинарной системы Cu—Sb методом кинематической электронографии. Бётхер, Тун (Untersuchungen am Zweistoffsystem Cu—Sb mit kinematischer Elektronenbeugung. Boettcher A., Thun R.), Radex Rundschau, 1956, № 4-5, 258—259 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована двухслойная пленка Cu—Sb, полученная конденсацией на холодную подкладку. В процессе отжига происходила диффузия компонентов и ряд фазовых переходов. Оценена константа диффузии D_{Cu-Sb} (80° C) = 10^{-13} *см²/сек*. Установлено, что р-ция образования Cu_2Sb сильно экзотермична. Структуры Cu_2Sb и η фазы соответствуют литературным данным. δ-Фаза — гексагон. со сверхструктурой 4 *a* и 2 *c*. Для η-фазы имеет место полное упорядочение атомов Sb; т-ра образования выше 335°. Сверхструктура наблюдалась также для куб. β-фазы. Изучались некоторые фазовые переходы. З. П.

62939. Электронографическое исследование тонких слоев сплавов алюминий-серебро. Ватанабэ (Electron diffraction study on thin alloy films of aluminium-silver system. Watanabe Denjiro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 10, 1072—1078 (англ.)

Проведено электронографич. исследование пленок (П) сплавов Al-Ag разного состава, полученных одновременным испарением этих металлов на коллодиевую подложку или на поверхность скола кристалла NaCl, т-ру которого изменяли от комнатной до 460°. П с содержанием Al > 50%, полученные при комнатной т-ре подложки, имеют куб. гранецентр. структуру (КГС) (β'-фаза). При повышении т-ры подложки появляется также гексагон. плотноупакованная структура (ГПС) (γ-фаза) с соотношением осей *c/a*, равным 1,62. П с 20% Al уже при комнатной т-ре наряду с КГС обладают ГПС. П с 20—40% Al, полученные при 400°, обнаруживают четкую ГПС и слабую КГС. Отношение *c/a* в этом случае равно 1,59. П с 10% Al, полученные при комнатной т-ре, обладают КГС (α-фаза). П с 13% Al, полученные при 200°, обладают ГПС с отношением *c/a* 1,59. П с 10% Al, полученные при 300°, обладают ориентированной структурой, состоящей из β'- и γ-фаз. После термич. обработки состав П приближается к равновесному, соответствующему фазовой диаграмме для этой системы. И. Третьяков

62940. Об упругом рассеянии электронов, наблюдаемом по линиям Кикучи. Хасимото, Йода, Маэда (On the elastic scattering of electrons observed in Kikuchi patterns. Hashimoto Hatsujiro, Yoda Eiji, Maeda Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 4, 464—465 (англ.)

Исследована природа линий Кикучи, возникающих при дифракции электронов на тонких пленках молибденита (I). Опыты проведены в электронном микроскопе с сеточным электронным фильтром, установленным между 2-м держателем объекта и 2-й проекционной линзой. Пропускание фильтра изменялось от 0 до 200 *в*. Дифракционная картина I содержала линии Кикучи и пятна Косселя — Моленштедта. Установлено, что линии Кикучи от некоторых образцов I содержат только неупруго-рассеянные электроны с потерей энергии > 20 и 8 *эв*. Однако в ряде случаев в линиях Кикучи наряду с неупруго-рассеянными электронами наблюдались электроны с потерей энергии < 2 *эв*. Предполагается, что последние возникают за счет термич. рассеяния или упругого рассеяния электронов на дефектах кристаллов. Л. Б.

62941. Особенности роста кристаллов коллоидальной гидроокиси свинца. Такаги (Growth features of colloidal lead hydroxide crystals. Takagi Riitsu), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 14, 322—323 (англ.)

При старении черной суспензии коллоидального Pb, полученной при электрич. разряде в дистил. воде между двумя электродами из чистого Pb, образуются частицы гидроокиси свинца. Последние обычно представляют собой тонкие плоские кристаллы, имеющие в зависимости от времени старения и содержания примесей, гексагон. неправильную или дендритную форму. Гексагон. кристаллы растут или концентрич. слоями толщиной < 100 A, или по направлению ребер. При росте дендритов боковые ветви образуют с направлением роста кристаллов угол в 120°. Электронограмма дендритных кристаллов приблизительно соответствует структуре $Pb(OH)_2$. Гексагон. кристаллы обладают той же структурой, но характеризуются двумерной решеткой. И. Третьяков

62942. Влияние гомеополярной части связи на структуру неорганических солей. II. Полупроводники и соединения типа сплавов. Кребс (Der Einfluss homöopolarer Bindungsanteile auf die Struktur anorganischer Salze. II. Halbleiter und legierungsartige Phasen. Krebs Heinz), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 2, 95—108 (нем.)

Исследовано влияние гомеополярной компоненты связи (ГКС) на свойства (структурные, электрич., полупроводниковые, магнитные, хим.) неорганич. кри-

сталлов. В основу рассмотрения положены приближение с помощью одноэлектронных атомных волновых функций (АВФ) и представление о гибридизации последних. Делокализация зарядов, связанных с ГКС (напр., для PbS по схеме $Pb^{+} \leftarrow S^{-}Pb^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}S^{-} \rightarrow \rightarrow Pb^{+}$), повышает долю гомеополярного состояния в связи. Делокализация зарядов, связанных с ионизацией анионной компоненты решетки (или, что равносильно, с переходом электрона связи в полосу проводимости), понижает энергию образования в решетке свободного электрона в полосе проводимости и соответствующего дефекта. Возможности делокализации зарядов и связей расширяются при участии в образовании ГКС одноэлектронных АВФ, способных значительно перекрываться с АВФ более чем одного партнера (напр., *p*- или sd^3-функции). Качественно рассмотрен характер ГКС в PbS, As, Sb, Bi, черном фосфоре, гексагон. Se и Te, в фазах Цинтля, некоторых карбидах, нитридах и окислах, а также в некоторых слоистых решетках. См. также РЖХим, 1956, 50045. Д. Б.

62943. **Новый метод определения коэффициента самодиффузии. Томас** (A new method for the measurement of self-diffusion. Thomas Henry C.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1956, **42**, № 12, 909—913 (англ.)

Предложен метод определения коэф. самодиффузии радиоактивных изотопов во влажных твердых в-вах любых типов и в р-рах. Исследуемый материал, содержащий радиоизотоп, в виде короткого стержня известной длины (пластичный материал помещают в цилиндрич. сосуд) помещают в канал сцинтилляционного счетчика. Уменьшение суммарной активности образца определяют непрерывно в процессе диффузии изотопа (иногда через тонкую мембрану) в окружающий быстро движущийся р-р нулевой активности. Приведено решение ур-ния диффузии для случая систем, находящихся в хим. равновесии. Исследована самодиффузия Na^{22} в аттапульгитовой глине, смоченной 0,1 н. р-ром NaCl. А. Хейнман

62944. **Самодиффузия и взаимная диффузия в сплавах золото-никель. Рейнолдс, Авербах, Коэн** (Self-diffusion and interdiffusion in gold-nickel alloys. Reynolds J. E., Averbach B. L., Cohen Morris), Acta Metallurgica, 1957, **5**, № 1, 29—40 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены коэф. самодиффузии (D_1^*, D_2^*) и взаимной диффузии (D) в сплавах Au-Ni в зависимости от состава сплавов и от т-ры. Показано, что значения D_1^*, D_2^* и D удовлетворяют ур-нию: $D = (X_1 D_2^* + X_2 D_1^*)\cdot(1 + d\ln f_1/d\ln X_1)$, ($X_1$ и X_2 — атомные доли компонентов и f — коэф. активности). По мнению авторов, это доказывает, что движущей силой хим. диффузии является градиент хим. потенциала. Показано влияние термодинамич. фактора $(1 + d\ln f_1/d\ln X_1)$ на энергию активации взаимной диффузии. В. Нешпор

62945. **Флуоресценция галогенидов, активированных таллием. Батлер** (Fluorescence of thallium-activated halide phosphors. Butler Keith H.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 9, 508—512 (англ.)

Исследованы спектры излучения и возбуждения щелочногалоидных фосфоров и NH_4Br, активированных Tl (10^{-2}—10^{-5} мол. долей). Установлено 2 типа спектров. Представителем 1-го типа является спектр NH_4Br-Tl, в котором как полосы возбуждения, так и полосы излучения хорошо разделены. Полоса излучения при 400 *мμ* возбуждается светом в полосах при 227 или 258 *мμ*, полоса излучения при 535 *мμ* — в полосах 242 или 280 *мμ*. Этим полосам приписаны следующие возбужденные уровни: 258 и 400 *мμ* $^1P_1^0(6s6p)$; 280 и 535 *мμ* $^3P_1^0(6s6p)$; 227 *мμ* $^1P_1^0(6s7p)$; 242 *мμ* $^3P_1^0(6s7p)$. Аналогичные спектры имеют NH_4Cl, KBr и KJ. Представителем 2-го типа является спектр KCl-Tl, в котором полосы излучения хорошо разделены, а полосы возбуждения перекрываются. Полоса возбуждения в области 240—270 *мμ* состоит из двух компонентов при 245 и 260 *мμ*. Возбуждение в этих двух компонентах дает интенсивные полосы излучения при 302 и 492 *мμ* соответственно. Возбужденные уровни: 245 и 302 *мμ* $^1P_1^0(6s6p)$; 260 и 492 *мμ* $^3P_1^0(6s6p)$. Аналогичные спектры имеют NaCl, NaBr и NaJ. А. Хейнман

62946. **Влияние показателя преломления на абсолютные измерения флуоресценции. Шепп** (Index of refraction effect on absolute fluorescence measurements. Shepp A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 579 (англ.)

62947. **Восстановление флуоресценции при отжиге. Пшибрам** (Reversibility of fluorescence by annealing. Przibram K.), Nature, 1957, **179**, № 4554, 319—320 (англ.)

Установлено, что голубовато-зеленая флуоресценция (Ф) (возбуждение λ 365 *мμ*) различных минералов обусловлена адсорбированной H_2O. После сильного кратковременного прокаливания Ф исчезает и снова появляется после хранения на воздухе или смачивания, а также после повторного более слабого прокаливания в открытом тигле или в запаянной трубке в присутствии влаги. Эти явления наблюдаются у полевых шпатов с зеленоватой Ф, волластонита, ангидрита и цеолитов, а также у некоторых солей — сульфатов и карбонатов щел. и щел.-зем. металлов и окислов щел.-зем. металлов. Фосфоресценция отсутствует во всех случаях. Восстановление Ф при повторном нагревании, по мнению автора, объясняется активированной адсорбцией молекул H_2O, переходящих в результате нагревания в состояние, промежуточное между адсорбционной и кристаллизационной H_2O, и приобретающих способность флуоресцировать. А. Хейнман

62948. **Влияние температуры на фотохимические реакции в окрашенных кристаллах хлористого калия. Шмит О. А., Зирап В. Э.,** Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, **8**, № 2, 147—149 (рез. лат.)

В результате облучения аддитивно окрашенного монокристалла KCl светом из области *F*-полосы, падающим перпендикулярно грани (100) и линейно поляризованным в направлении [011], кристалл становится дихроичным: коэф. поглощения *k* в области *M*-полосы для света с электрич. вектором *E* ∥ [011] больше, чем для света с *E* ⊥ [011]. Для *F*-полосы дихроизм имеет обратный знак. При повышении т-ры разность между значениями *k*, соответствующими взаимно перпендикулярным направлениям *E*, уменьшается и при 170° дихроизм *F*- и *M*-полос одновременно исчезает. У кристаллов, окрашенных облучением, дихроизм *F*- и *M*-полос исчезает при более низкой т-ре, но также одновременно. Сделан вывод, что дихроизм *F*-полос обусловлен поляризацией *F*-центров под действием *M*-центров. Возникновение дихроизма в *M*-полосе при облучении в *F*-полосе с ориентацией *M*-центров в направлении, параллельном *E*, приписано тому, что *M*-центры образуются из *F*-центров туннельным эффектом. А. Х.

62949. **Центры захвата и кинетика послесвечения аммонийно-галоидных фосфоров. Уйбо Л. Я., Яэк И. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 6, 1212—1214

Методом термовысвечивания исследованы уровни захвата и кинетика послесвечения фосфоров $NH_4Cl\cdot TlCl$, $NH_4Br\cdot TlBr$ и $NH_4Cl\cdot NH_4Br\cdot TlBr$. Оценено отношение эффективных сечений локализации электронов на центрах захвата и рекомбинации электронов с ионизованными центрами свечения. А. Х.

62950. **Об устойчивости *F*-центров в NaCl-Ni-фосфоре. Шуралева Е. И.,** Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 3, 396—399

Исследована оптич. и термич. устойчивость F-центров и запасенных ими светосумм в рентгенизованных при 20—130° кристаллах NaCl трех типов: 1) чистых, 2) подвергнутых электролизу при 580—760° без введения активатора и 3) подвергнутых электролизу при тех же условиях с выделением Ni в качестве активатора. Оптич. устойчивость измерялась путем измерения светосумм и поглощения в F-полосе при освещении в области F-полосы, термич. устойчивость — путем измерения тех же величин при хранении кристаллов при 20°. Установлено, что оптич. и термич. устойчивости F-центров и светосумм при прочих равных условиях уменьшаются при переходе от образца типа 1 к типу 2 и далее к типу 3. Это приписано тому, что электролиз увеличивает конц-ию дефектов решетки, а введение Ni создает возможность рекомбинации электрона из F-центра с ионизованным центром свечения. Кривые уменьшения N_t/N_0 и S_t/S_0 во времени (N_t и N_0 — конц-ии F-центров в моменты времени t и $t = 0$, S_t и S_0 — светосуммы при t и $t = 0$) близки, но не всегда совпадают. Повышение т-ры при рентгенизации увеличивает устойчивость F-центров и светосумм, повышение т-ры при электролизе и активации, а также увеличение конц-ии введенного Ni уменьшает их устойчивость. А. Хейнман

62951. **Цветные центры в галогенидах щелочных металлов и серебра. Вацек** (Barevná centra v alkalických a stříbrných halogenidech. Vacek Karel), Pokroky mat., fys. a astron., 1957, 2, № 1, 59—66 (чешск.)

62952. **Влияние примеси Pb на аддитивное окрашивание кристаллов KCl. Янсон** (Svina piemaisījuma ietekme uz KCl kristalu aditivo krāsojumu. Jansone A.), Zinatniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1956, 8, № 2, 155—159 (латв.; рез. русск.)

Кристаллы KCl—$PbCl_2$, выращенные из расплава, содержащего 0,05—0,2 мол. % $PbCl_2$, окрашивались аддитивно в парах K при 400—600° и облучением γ-лучами. Аддитивное окрашивание кристаллов протекает весьма медленно: за несколько часов при 500° кристалл толщиной 5 *мм* прокрашивается не полностью. Цвет окраски — коричневый. Окрашенные в течение 3,5 час. кристаллы дают весьма слабую F-полосу поглощения, которая лишь слегка возрастает после дополнительного облучения γ-лучами. Облучение кристалла, предварительно не окрашенного аддитивно, создает интенсивную F-полосу. Поглощение аддитивно окрашенных кристаллов монотонно убывает с увеличением длины волны в области 300—1200 *мμ* (если не считать слабой F-полосы), что приписано образованию агрегатов. Высказано предположение, что ионы Pb^{2+} захватывают электроны при аддитивном окрашивании и далее концентрируют вокруг себя Cl-вакансии, образуя агрегаты. Это уменьшает вероятность образования F-центров и создает центры рассеяния света. А. Хейнман

62953. **Влияние примесей на ИК-поглощение свободных дырок в p-Ge. Ньюман, Тайлер** (Effect of impurities on free-hole infrared absorption in p-type germanium. Newman R., Tyler W. W.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 885—886 (англ.)

Исследовано ИК-поглощение свободных дырок в p-Ge (содержащем примесь Ga) при 77° K и конц-иях акцепторных атомов 10^{15}—10^{20} в 1 $см^3$. При увеличении конц-ии дырок поглощение возрастает и полосы поглощения расширяются и исчезают. А. Хейнман

62954. **Электронная структура локализованного экситона в хлоридах щелочных металлов. Муто, Окуно** (On the electronic structure of localized exciton in alkali chlorides. Muto Toshinosuke, Okuno Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 1, 108

Расчеты, выполненные ранее для KCl (РЖХим, 1957, 29718), проведены для хлоридов всех щел. металлов. Результаты согласуются с эксперим. данными по спектрам поглощения этих солей. А. Хейнман

62955. **Упругая деформация и изменение проводимости Ge при комнатной температуре. Миямото, Игараси** (常温におけるGe 結晶の彈性變形と傳導度變化. 宮本藤雄, 五十嵐 伊勢美), 工學院大學研究報告, Когакуин дайгаку кэнкю хококу, Res. Repts. Kogakuin Univ., 1956, № 3, 1—5 (японск.; рез. англ.)

Монокристаллы Ge имеют куб. решетку типа алмаза, которую можно рассматривать как 2 вставленные одна в другую гранецентр. куб. решетки. На этом основании можно с достаточным приближением считать, что геометрия упругих постоянных монокристаллов Ge подобна таковой в гранецентр. куб. кристаллах металлов. Экспериментально исследована связь между упругой деформацией и электропроводностью монокристаллов Ge, подвергнутых растягивающему усилию при комнатной т-ре. Резюме авторов

62956. **Эффективная диэлектрическая проницаемость гетерогенных сред. Смит** (Effective dielectric constant of heterogeneous media. Smith Robert S.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 7, 824—831 (англ.)

Показано, что существующие ф-лы, связывающие диэлектрич. проницаемость ε с плотностью диполей в среде, пригодны только в случае очень малых плотностей или же при регулярном расположении диполей. Разработан метод измерения ε и проводимости порошков в широком интервале частот. Измерены ε SiO_2, ZnO, MgO и полистирола. Эти же образцы исследованы в электронном и оптич. микроскопах и, кроме того, измерена зависимость их кажущейся плотности от давления при упаковке. Результаты измерений противоречат существующим ф-лам, предсказывающим зависимость собственной ε от плотности. Предложена теоретич. ф-ла, связывающая эффективную ε системы с размером частиц, собственной ε, плотностью порошка и характеристиками упаковки порошка из эллипсоидальных частиц. Вычисленные с помощью этой ф-лы на основании результатов измерений значения собственной ε для ZnO, SiO_2, MgO и полистирола согласуются с литературными данными для массивных образцов. А. Хейнман

62957. **О термоэлектрических свойствах висмута. Иванов Г. А., Мокиевский Л. И.,** Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та, 1957, 17, 88—92

Термо-э. д. с. монокристаллов Bi измерена относительно Cu. Найдено, что коэф. термо-э. д. с. не зависит от разности т-р Δt на концах образца вплоть до $\Delta t = 0{,}01°$. При повышении т-ры от 20 до 230° коэф. термо-э. д. с. уменьшается на 25%. А. Хейнман

62958. **Термоэлектрические свойства силицидов хрома. Гусева Л. Н., Овечкин Б. И.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 681—683

Измерены уд. проводимость σ и коэф. термо-э. д. с. (α) отдельных силицидов Cr и гетерофазных сплавов Si-Cr с избытком Si. Для соединений $CrSi_2$, CrSi, Cr_5Si_3 найдены следующие значения σ ($ом^{-1}\,см^{-1}$) и α (10^{-6} *мв/град*): 150, +90; 4000, —12; 1500, —2; для Cr_3Si σ равно 22 000. Из всех изученных силицидов только $CrSi_2$ обладает полупроводниковыми свойствами. При т-рах < 400° проводимость $CrSi_2$ в основном примесная, при т-рах > 400° — собственная. Ширина запрещенной зоны $CrSi_2$, определенная из тангенса угла наклона высокотемпературной части кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ к оси абсцисс, равна 1,3 *эв*. А. Хейнман

62959. **Влияние давления на сопротивление, постоянную Холла и ширину запрещенной зоны InAs.**

Тейлор (Pressure dependence of the resistivity, Hall coefficient, and energy gap for InAs. Taylor Julius H.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1593—1595 (англ.)

62960. **Дипольное дебаевское поглощение на радиочастотах. I. Дефекты решетки неорганических соединений. 2. Камфора и фенхон, тиофен и пиридин. Фрейман, Фрейман** (L'absorption dipolaire de Debye dans le spectre hertzien: 1. Defauts de reseau des composés minéraux. 2. Camphre et fenchone, thiophène et pyridine. Freymann Marie, Freymann René). Colloque national surl optique moléculaire et la physicochimie structurale. Cahiers phys., 1956, № 74, 40—42 (франц.)

Краткое изложение основных результатов работ Физической лаборатории Реннского научного факультета в области исследования дефектов решетки неорганич. кристаллов и вращения дипольных групп в органич. в-вах. А. Хейнман

62961. **Спин-спиновое поглощение в тетрагидрате хлорида двухвалентного марганца. Амблер, Хадсон** (Spin-spin absorption in manganous chloride tetrahydrate. Ambler E., Hudson R. P.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1506—1507 (англ.)

Проведены измерения спин-спинового поглощения антиферромагнитными $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ при т-рах 1,3—4,2° K на частотах 1, 2 и 4 *Мгц*. Наблюден резкий пик при 2,3° K; поглощение пропорционально квадрату частоты. Для более высоких т-р сделана попытка сравнить результаты с теорией. Согласие удовлетворительное, если принять во внимание сложность рассматриваемого случая (наличие штарковского расщепления и дипольного, обменного и сверхтонкого взаимодействий). Из резюме авторов

62962. **Парамагнитный резонанс в щелочных металлах. Гарифьянов Н. С.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 1, 149

Исследован парамагнитный резонанс металлич. Li (∼5% примесей) и K на частотах: 9350, 400, 225, 91 и 35 *Мгц*. Резонанс в K не обнаружен. Для Li найдена зависимость ширины и формы резонансной линии от т-ры и размеров частиц; $g = 2{,}002 \pm 0{,}002$. В. Глазков

62963. **Магнитная гранулометрия и сверх-парамагнетизм. Бин, Джейкобс** (Magnetic granulometry and super-paramagnetism. Bean C. P., Jacobs I. S.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 12, 1448—1452 (англ.)

Магнитная методика измерения величины частиц, основанная на работе (E'more W. C., Phys. Rev., 1938, **54**, 1092), заключается в сравнении модифицированной кривой Ланжевена с наблюдаемой кривой намагничивания для соответствующей системы ферромагнитных частиц. В результате находится средний магнитный момент частицы и отсюда средний размер частицы. Из резюме авторов

62964. **О восприимчивости порошкообразного $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в антиферромагнитном и парамагнитном состояниях. Марел, Брук, Вассер, Гортер** (On the susceptibility of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ powder in the antiferromagnetic and paramagnetic states. Marel L. C. van der, Broek J. van den, Wasscher J. D., Gorter C. J.), Communs Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden, № 300D, 1—10 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 60943.

62965. **Эффект Фарадея в кубических кристаллах. Сиварамакришнан** (Faraday effect in cubic crystals. Sivaramakrishnan V.), J. Indian Inst. Sci., 1957, **AB39**, № 1, A1—A7 (англ.)

Эффект Фарадея измерен в кристаллах KCl, KBr, KJ, LiF и MgO для длин волн 5780—2848A. Предложены дисперсионные ф-лы для преломления и вращения. Ф-ла для вращения соответствует эксперим. данным в пределах 0,5%. Из резюме автора

62966. **Исследования ферромагнитных звуконосителей лент для магнитной звукозаписи. Зимон** (Über Untersuchungen am ferromagnetischen Träger des Magnettonbandes. Simon Artur), Abhandl. Sächsisch. Akad. Wiss. Leipzig. Math.-naturwiss. Kl., 1956, **45**, № 2, 16 S., ill.) (нем.)

62967. **К теории электролитического роста кристаллов. Вермилиа** (On the theory of electrolytic crystal growth. Vermilyea D. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1254—1263 (англ.)

Получены ур-ния для тока, как функции приложенного напряжения в процессе электролитич. растворения или осаждения на совершенных и шероховатых поверхностях. Показано, что при достаточно высоких перенапряжениях и больших периодах испытания структура поверхности не влияет на скорость осаждения. При слабых же перенапряжениях и малом времени исследования структура поверхности играет решающую роль в определении скорости отложения. Изменения в конфигурации поверхности в процессе роста (напр., переход от линейных к спиральным ступенькам дислокаций) ведут к переходящим эффектам в начале растворения или осаждения. Д. Овсиенко

62968. **Рафинирование и производство монокристаллов германия. Адати, Сицукава** (ゲルマニウムの精製と單結晶生成. 安達 夫, 後川昭雄), 生產研究, Сэйсан кэнкю, 1955, **7**, № 10, 15—18 (японск.)

62969. **О гипоморфии. Клебер** (Über Hypomorphie. Kleber W.), Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin. Math.-naturwiss. Reihe, 1955—1956, **5**, № 1, 1—13 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Анализируются некоторые случаи отклонения морфологич. симметрии от структурной. В рассмотренных примерах морфологич. симметрия всегда ниже структурной («гипоморфия»), причем особенно характерно отсутствие плоскостей отражения. Этот вид гипоморфии («энантиогипоморфия») объясняется действием факторов внешней среды, изменяющих габитус кристаллов. Подробно обсуждаются с помощью теории специфич. адсорбции процессы на поверхности раздела и рассматриваются условия происхождения гипоморфич. кристаллич. форм. По резюме автора

62970. **О методе световых фигур для определения ориентации кристаллических зерен. Ямамото, Ватанабэ** (光像による結晶粒の方位決定について. 山本美喜雄, 渡邊慈朗), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 2, 85—89 (японск.; рез. англ.)

62971. **Метод установления степени ориентации кристаллов графита. Бейкон** (A method for determining the degree of orientation of graphite. Bacon G. E.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 11, 477—481 (англ.)

Прессованные графитовые блоки для ядерных реакторов с графитовым замедлителем обнаруживают под влиянием облучения анизотропное изменение линейных размеров, зависящее от степени преимущественной ориентации (текстуры). Последняя определена рентгенографически (с использованием фотометрирования неоднородно зачерненных колец) и охарактеризована количественно с помощью «функции ориентации» (зависимость объема кристаллов, ориентированных под данным углом, от величины угла). Введен в качестве показателя состояния образца расчетный «коэффициент анизотропии». Обсуждается связь преимущественной ориентации с анизотропией термич. расширения и расширения, вызванного облучением. Б. Пинес

62972. **О сферических поликристаллах хлорида натрия. Харада, Накаяма** (球狀食鹽について. 原田武夫, 中山道夫), 日本鹽學會誌, Нихон сио

гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 3, 154—156 (японск.)

См. также: Рентгенографич. исслед. 63268, 63270, 63271, 63691, 63710, 63711, 64061. Магнитный резонанс 62890, 62900. Спектры и др. оптич. св-ва 62876, 62877, 62881. Рост 63019, 63043, 63044, 63709. Приборы и оборудование 63840

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

62973. **Рассеяние молекулярных пучков малых скоростей в газах. Мейсон** (Scattering of low velocity molecular beams in gases. Mason Edward A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 667—677 (англ.)

На основе exp-6-потенциала (РЖХим, 1956, 15473) рассчитаны и табулированы для различных значений параметров парц. и полные сечения рассеяния. Вычисления проведены в рамках классич. механики; дана ф-ла для оценки применимости классич. результатов. В качестве примера применения таблиц к конкретным расчетам рассмотрено рассеяние H_2 в парах Hg; результаты хорошо согласуются с наблюдениями (Knauer F., Naturwissenschaften, 1933, 21, 366; Z. Phys., 1934, 90, 599). В. Анзигитов

62974. **Уравнение состояния для воды при очень высоких давлениях. Розенбаум** (Equation of state for water at extreme pressures. Rosenbaum J. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 684—689 (англ.)

Предлагается следующая модель для описания свойств воды при очень высоких давлениях: каждое ядро O симметрично окружено *M* ядрами H, так что ядра образуют многогранники, в центрах которых находятся ядра O, а на поверхности ядра H. Многогранники аппроксимируются сферами; в предположении, что каждая сфера электрически нейтральна и содержит 10 электронов, к этой модели применяется методика Томаса — Ферми — Дирака. Ур-ние состояния, в которое *M* входит как параметр, удовлетворительно согласуется с ур-ниями, полученными другими методами. В. Анзигитов

62975. **Влияние объема и температуры на энергию и энтропию чистых жидкостей. Вуд, Сандус, Уэйсман** (The effect of volume and temperature on the energy and entropy of pure liquids. Wood Scott E., Sandus Oscar, Weissman Stanley), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1777—1782 (англ.)

Рассматривая изменение потенциальной энергии жидкости при двух процессах: изменение т-ры при постоянном объеме и изменение объема при постоянном давлении, при предположении, что координата и импульс — разделяющиеся переменные, авторы приходят к выводу, что потенциальная энергия неполярных жидкостей в большей степени зависит от объема, чем от т-ры. Аналогичные выводы сделаны в отношении энтропии. В ур-нии $E = E_0 - a/v$ a, в свою очередь, зависит от объема. Типичные зависимости для различных величин, характеризующих жидкость, в том числе и a, представлены графиками. В. Анзигитов

62976. **Критическая плотность и плотность, экстраполированная к 0° K, для ассоциированных жидкостей. Бауден, Костелло** (Zero and critical densities of associated liquids. Bowden S. T., Costello J. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 268—269 (англ.)

На примерах воды, метанола, этанола, *н*-пропанола и уксусной к-ты показано, что «абсолютный инвариант для нормальных жидкостей» k (РЖХим, 1954, 14238) постоянен также и в случае ассоциированных жидкостей. В. Анзигитов

62977. **Зависимость скорости ультразвука и величины межмолекулярных сил в жидких системах от молекулярного веса. Мелконян Л. Г.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. веществам. Вып. 4. М., 1957, 157—164

На основании анализа результатов измерения скоростей звука в системах гексан — дифенилметан, этиленгликоль — $CH_3(CH_2)_9(C_2H_4O)_9OH$, метанол — $CH_3(CH_2)_9(C_2H_4O)_9OH$, метанол — глицерин, метанол — пропиленгликоль, метанол — бензол, метанол — бутандиол, метанол — поливинилацетат, а также литературных данных о скоростях звука в различных классах органич. соединений предлагается межмолекулярные силы в жидких системах характеризовать функцией $a = \alpha^2 v/2$, где α — скорость звука, v — уд. объем системы. Показано, что a зависит от среднего мол. веса M жидкости и ее природы — полярности и формы молекул, разветвленности и расположения радикалов в молекуле. В пределах гомологич. (полимер-гомологич.) яда a закономерно изменяется с изменением M, что позволяет на основании акустич. данных определять мол. вес бинарных смесей по ур-нию $\overline{M} = M_0 + k(\alpha^2 v - \alpha_0^2 v_0)/\alpha_0^2 v_0$, в котором M_0 — мол. вес р-рителя, α, v и α_0, v_0 — скорость звука и уд. объем соответственно р-ра и чистого р-рителя и k — эмпирич. постоянная, зависящая от природы р-рителя и растворенного в-ва. У нормальных одноатомных спиртов a, как правило, больше, чем у изомеров. Б. Кудрявцев

62978. **Строение простых веществ в жидком состоянии и периодический закон Д. И. Менделеева. Голик А. З.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 139—145

Обзор. Библ. 16 назв. А. Алмазов

62979. **Теплопроводность, вязкость и диффузия в газах при повышенных давлениях. Сообщение 12. Действительные и средние показатели давления, их связь с показателями температуры, области неустойчивой ассоциации и переход жидкость — газ. Андруссов** (Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Diffusion in Gasen bei höheren Drucken. 12. Mitteilung. Wahre und mittlere Druckexponenten, ihre Beziehungen zu den Temperaturexponenten, Gebiete labiler Assoziation und Übergang Flüssigkeit — Gas. Andrussow Leonid), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 2, 253—265 (нем.)

Сообщение 11 см. РЖХим, 1957, 18394.

62980. **Теория времени ультразвуковой термической релаксации в жидкостях. Литовиц** (Theory of ultrasonic thermal relaxation times in liquids. Litovitz Theodore A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 469—473 (англ.)

Излагается теория термич. релаксации в жидкостях, основанная на предположении о тождественности механизма переноса энергии в газах и жидкостях, так что наиболее существенными считаются двойные столкновения и пренебрежимыми — эффекты коллективного взаимодействия. Дополнительный учет некоторых выводов теории ячеек позволил получить для CS_2 хорошее согласие выводов теории с наблюдениями по температурной зависимости времени термич. релаксации и вероятности переноса энергии при столкновении в газообразном и жидком состояниях. Автор приходит к выводу, что механизм термич. релаксации не изменяется существенно при переходе в-ва из газообразного в жидкое состояние; отмечается также, что предлагавшаяся ранее теория (РЖХим, 1955, 18282) применима не только к газам, но и к жидкостям. В. Анзигитов

62981. **Квантовые поверхностные волны в сверхтекучем гелии. Кьюпер** (Quantized surface waves in

superfluid helium. Kuper C. G.), Physica, 1956, 22, № 12, 1291—1292 (англ.)

Предлагается объяснение крит. скоростей $v_{кр}$ в сверхтекучем He, состоящее в том, что при некоторой скорости делается возможным возбуждение поверхностных колебаний в жидкости, т. е. рождение квантов капиллярных волн; таким образом получается $_{кр}$ ~10 *см/сек*. Высказывается предположение, что капиллярные волны могут дать заметный вклад в термодинамич. свойства He-пленки (особенно ненасыщенной). Л. П.

62982. Проблема статической гелиевой пленки. I. Общие соображения и распределение плотности в пленке. Франкетти (On the problem of the static helium film. I. General considerations and density distribution in the film. Franchetti S.), Nuovo cimento, 1956, 4, № 6, 1504—1518 (англ.; рез. итал.)

Проблема пристенной пленки HeII рассматривается в рамках модели, в которой сверхтекучая компонента представляется континуумом, а фононы и возбуждения типа блоховских волн представляются двумя газами Бозе — Эйнштейна, заполняющими объем, занимаемый пленкой. Учитывается действие ван-дер-ваальсовых сил, действующих со стороны стенки на атомы He и являющихся причиной образования пленки, а также влияние малости одного из геометрич. размеров. Проанализировано изменение свободной энергии некоторого кол-ва He, перемещаемого из массивной жидкости в пленку. Некоторые члены полученного выражения вычислены в явном виде. Найдена зависимость плотности He в пленке от расстояния до стенки. Показано, что вклад возбуждений типа «блоховских волн» является определяющим для температурной зависимости свойств пленки. Проведен численный разбор двух случаев, представляющих интерес в смысле сравнения с опытом (Cu-стенка и стенка со стеаратовым покрытием). Р. Ченцов

62983. Функции прямой корреляции для аргона. Риц, Лунд (Direct correlation functions for argon. Reetz Arthur, Jr, Lund L. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 518—521 (англ.)

Функции прямой корреляции, как они определены в модели жидкости Орнштейна — Цернике (см. также Goldstein L., Phys. Rev., 1951, 84, 466), рассчитаны для жидкого Ar по эксперим. данным о рентгеновском рассеянии. В. Анзигитов

62984. Уравнение состояния и теплопроводность газов при высоких давлениях и средних температурах. Сорель, Бержон, Жоаннен, Дапуаньи, Киффер, Водар (Equation of state and thermal conductivity of gases at high pressures and elevated temperatures. Saurel J., Bergeon R., Johannin P., Dapoigny J., Kieffer J., Vodar B.), Dis. Faraday Soc., 1956, № 22, 64—69 (англ.)

Методом коаксиальных цилиндров измерена до т-р ~500° и давл. ~100 *атм* теплопроводность N_2 и методом «внутреннего нагрева» (Yntema, Schneider, J. Chem. Phys., 1950, 18, 641) исследовано до ~1000° и ~900 *атм* его ур-ние состояния; результаты согласуются с литературными данными (РЖХим, 1955 197). Исследовались также ударные волны в Ar (до 72000 *атм*). Наилучшим значением параметра α в exp-6-потенциале для Ar оказалось $\alpha = 14$, а ур-нием состояния Ar — ур-ние типа Гюгоньо. В. Анзигитов

62985. Комплексная проницаемость жидких галогензамещенных бензола и некоторых спиртов на миллиметровых волнах. Хейнекен, Брёйн (The complex permittivity of liquid halogen-substituted benzenes and of some alcohols at mm-wavelengths. Heineken F. W., Bruin F.), Physica, 1957, 23, № 1, 57—62 (англ.)

Исследовано поведение комплексной диэлектрич. проницаемости всех моногалогензамещенных бензола и C_2H_5OH на длинах волн 7,5—3 *мм*. Метод измерения — волноводный. Зависимость $\varepsilon'/\varepsilon_0$ от $\varepsilon''/\varepsilon_0$ всех исследованных жидкостей обнаруживает на плоскости комплексной диэлектрич. проницаемости некоторое закономерное отклонение от дебаевских полуокружностей. Полученные результаты авторы истолковывают, исходя из представления о ротационных переходах. Коэф. поглощения в исследованных жидкостях авторы подсчитывают по ф-лам, полученным для уширения спектральных линий за счет столкновения молекул газообразного в-ва. Отмечается, что такого рода расчет может дать лишь порядок измеряемой величины. И. Иванов

62986. Теплопроводность жидкостей. Бриггс (Thermal conductivity of liquids. Briggs D. K. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 3, Part 1, 418—421 (англ.)

Методом нагретой нити измерены теплопроводности ряда органич. жидкостей. Результаты согласуются с литературными данными. В. Анзигитов

62987. Аналоги между термической диффузией и диффузией в жидкостях: метод импульса. Кальве, Патен (Analogies de la diffusion thermique et de la diffusion dans les liquides' méthode du choc. Calvet Edouard, Patin Henri), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 11, 1492—1494 (франц.)

Аналогично тепловому импульсу (выделение тепла в течение очень короткого промежутка времени), примененному ранее в микрокалориметре для исследования термодиффузии (РЖХим, 1957, 43964), можно использовать метод диффузионного импульса для изучения вертикальной диффузии в жидкостях. Для этого под высокий столб воды вводится очень малый кристалл или очень малый слой насыщ. р-ра исследуемого в-ва. Регистрация диффузии производится интерферометрически (Calvet E., Nicolas L., C. r. Acad. sci., 1949, 228, 559). Так как ур-ния диффузии в жидкостях идентичны ур-ниям термич. диффузии метод позволяет измерять коэф. диффузии Фика (K). Кривые равной конц-ии обладают максимумом, не зависящим от интенсивности импульса; меняется лишь число кривых. Значение K, вычисленное из максимумов кривых равного преломления, согласуется с величинами полученными другими методами; в частности, изучалась диффузия фенола и сахарозы в воде. Б. Анваер

62988. Интерферометрическое изучение диффузии в жидкостях. Кальве, Патен (Étude interférométrique de la diffusion dans les liquides. Calvet Edouard, Patin Henri), Publs scient. et techn. Ministère air. N. T., 1956, № 59, 43—49 (франц.)

Разработан метод определения коэф. диффузии в жидкостях, основанный на изучении интерференции. Два пучка монохроматич. света из двойной вертикальной щели Юнга проходят через 2 части кюветы, в одной из которых находится исследуемый р-р, а в другой — чистая жидкость. Интерференция пучков дает полосы, по которым изучается диффузия. Импульс вертикальной диффузии (см. пред. реф.) позволяет ускорить процесс измерения. Найдена величина коэф. диффузии Фика для фенола в воде: $0{,}85 \cdot 10^{-5}$ при 19,5°. На этом же принципе может быть основано определение состава жидкой бинарной смеси, в которой один из компонентов находится в очень малой конц-ии, а также измерение адсорбции из р-ров. Б. Анваер

62989. Структура и вязкость некоторых расплавленных жидких углеводородов. Мак-Лафлин, Уббелоде (Structure and viscosity of melts of aromatic hydrocarbons. McLaughlin E., Ubbelohde

A. R.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 628—634 (англ.)

Вблизи точек плавления известными методами исследованы некоторые углеводороды. Ниже в скобках после каждого в-ва указаны его теплота испарения (первое число), постоянные A (второе число) и E (третье число) из ф-лы $\eta = A \exp E/RT$ для вязкости в *мпуаз*. Автор приходит к выводу, что более симметричные молекулы пирена (15,5; 6,29; $1{,}23 \cdot 10^{-5}$), флюорантена (15,9; 5,65; $2{,}33 \cdot 10^{-5}$) и трифенилена (19,5; 6,16; $1{,}96 \cdot 10^{-5}$) вращаются вокруг своих z-осей, но не вокруг других осей. Молекулы 1,2-бензантрацена (16,0; 8,80; $7{,}66 \cdot 10^{-7}$) и флюорена (13,9; 4,32; $4{,}39 \cdot 10^{-5}$) в расплавленном состоянии остаются сцепленными.
В. Анзигитов

62990. **Влияние давления на ультразвуковую релаксацию в жидкостях. Литовиц, Карнвейл, Кендалл** (Effects of pressure on ultrasonic relaxation in liquids. Litovitz T. A., Carnevale E. H., Kendall P. A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 465—468 (англ.)

Исследовалось поглощение ультразвука при —29° и давл. 1—987 *кГ/см²* в CS_2 и при 0° и 1 и 1020 *кГ/см²* в $C_3H_5(OH)_3$. В CS_2 частота релаксации растет с давлением, а в $C_3H_5(OH)_3$ — убывает, поэтому механизм поглощения в ассоциированных и неассоциированных жидкостях следует считать различным, а поглощение в ассоциированных жидкостях связывать в основном со структурной релаксацией. Поглощение в CS_2 хорошо описывается теорией (Kittel C., J. Chem. Phys., 1946, 14, 614); колебательная часть теплоемкости слабо зависит от давления.
В. Анзигитов

62991. **Дисперсия звука в смесях галоидопроизводных метана. Амме, Легволд** (Sound dispersion in halo-methane mixtures. Amme Robert, Legvold Sam), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 514—517 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1956, 35013) исследовалось распространение звука в смесях $CClF_3$-$CHCl_2F$ и CF_4-$CHClF_2$ при 4 конц-иях для каждой в интервале 10^5—10^7 *гц/атм*. Во всех исследованных случаях найдено одно время релаксации, лежащее между временами релаксации чистых компонент. На основе результатов предыдущей работы (РЖХим, 1956, 35014) предложено правило оценки среднего времени релаксации.
В. Анзигитов

62992. **Зависимость скорости ультразвука от структуры одноатомных спиртов. Мелконян Л. Г.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 165—171

Для 20 одноатомных спиртов сопоставляются их акустич. свойства с некоторыми физ.-хим. характеристиками. Рассчитываются величины $a = \alpha^2 v/2$, где α — скорость звука, v — уд. объем жидкости, адиабатич. сжимаемости β и мол. скорости звука. Величина a зависит от формы молекулы, ее разветвленности и расположения радикалов в ней. Для всех исследованных изомеров β всегда больше, а величина a меньше, чем у соответствующих нормальных молекул; это различие составляет для a от 4 до 16% и для β от 5 до 28%. Причиной этого различия является, по мнению автора, изменение поверхности молекул при изомеризации. Предполагается, что силы межмолекулярных притяжений в жидкостях в основном зависят от величины уд. поверхности молекулы, от симметричности расположения полярных групп в молекуле и от межмолекулярных расстояний.
Б. Кудрявцев

62993. **Определение теплоемкостей в парах метилового спирта вблизи критического состояния по данным акустических измерений. Ахметзянов К. Г., Ширкевич М. Г., Рождественский И. Б.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4, М., 1957, 127—135

Приводятся результаты измерений оптич. методом скоростей ультразвука c частоты 1,93; 4,37, 5,6; 7,7 *Мгц* в насыщ. и перегретых парах CH_3OH в интервале т-р 125—265° и давлении p до 100 *атм*, и расчет теплоемкостей C_p и C_v при 240 и 250°. Эксперим. данные о зависимости c от p хорошо согласуются с расчетом при т-рах 240 и 250°, но расходятся при более высоких и более низких т-рах. Для насыщ. паров значительное расхождение наблюдается даже при т-рах, непосредственно примыкающих к критической. На основании найденных значений c и эксперим. величин изотермич. сжимаемостей вычислены значения C_p и C_p/C_v, стремящиеся к ∞ при приближении т-ры к критической.
Б. Кудрявцев

62994. **Исследование поглощения ультразвука в некоторых спиртах при высоких температурах вплоть до критических. Осадчий А. П.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 119—126

Оптическим и механич. методами измерены коэф. поглощения α ультразвука частоты от 2,85 до 3,00 *Мгц* в изоамиловом (от —40 до 300°), *н*-бутиловом (от —50 до 287°) и этиловом (от —70 до +250°) спиртах. Результаты измерения изображены графически и сопоставлены с величинами, рассчитанными теоретически на основании выведенного ур-ния для коэф. объемной вязкости $\eta = 1{,}42\ (\rho (MZ^2/NP)^{1/3}\ \varphi$, где $C\rho$ — акустич. сопротивление жидкости, M — мол. вес, N — число Авогадро, φ — функция, зависящая от природы жидкости. Отклонение эксперим. величин от теоретических не превышает 5%. Обсуждается также вопрос о расчете функции φ и ее физ. смысле: φ определяется соотношением внутримолекулярных и межмолекулярных сил, обусловливающих единство группировок молекул или их частей в передаче ультраакустич. импульса.
Б. Кудрявцев

62995. **Поглощение ультразвуковых волн в касторовом масле в диапазоне частот от 0,26 до 30 *Мгц*. Михайлов И. Г., Савина Л. И.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества, Вып. 4. М., 1957, 85—93

Импульсным методом измерены коэф. поглощения α ультразвуковых волн в касторовом масле в диапазоне частот ν от 0,26 до 30 *Мгц* при т-рах 0, 10, 20, 30, 40, 50°. В тех же условиях (интерферометрически) определены и табулированы скорости ультразвука, вязкости (капиллярным вискозиметром) и плотности (пикнометрически). На основании данных о вязкости рассчитаны теоретич. значения стоксовских α'. При всех т-рах в исследованном диапазоне частот α/ν^2 не остается постоянным. При высоких частотах α/ν^2 меньше теоретич. значения α'/ν^2 и возрастает с уменьшением ν, превосходя при низких частотах α'/ν^2. По-видимому, α/ν^2 будет возрастать и при частотах, меньших 0,26 *Мгц*. При увеличении т-ры частота, при которой поглощение достигает величины α', возрастает. В касторовом масле имеет место большое число релаксационных процессов; миним. ширина спектра времен релаксации 10^{-6}—10^{-9} сек. Релаксация сверхстоксовского поглощения объясняется релаксацией сдвиговой вязкости. Часть кривой $\alpha/\nu^2 = f(\nu)$, лежащая ниже стоксовского значения, обусловлена релаксацией процессов, определяющих объемную вязкость. Б. К.

62996. **Поглощение ультразвуковых волн в жидкой фазе предельных и ароматических углеводородов. Ноздрев В. Ф.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 95—114

Излагаются основы классич. и релаксационной теории поглощения ультразвука в жидкостях; выводы теории сопоставляются с опытом. В ряду предельных углеводородов наблюдается общая для всех членов

ряда зависимость величины α/ν^2 (α — коэф. поглощения, ν — частота) от приведенной т-ры $\Theta = T/T_{кр}$. Приблизительно при одной и той же Θ у всех гомологов α/ν^2 имеет миним. значение. В интервале исследованных частот (4—15 *Мгц*) $\alpha/\nu^2 = \text{const}$. Численные значения α для изопентана, *н*-гексана, *н*-гептана, *н*-октана близки между собой в широком интервале т-р. Рассчитаны коэф. объемной вязкости η'. Времена релаксации объемной вязкости имеют порядок 10^{-11}—10^{-12} сек. В бензоле α измерен в интервалах ν 6—18 *Мгц* и т-р 5,5—60°. С повышением т-ры α возрастает. В исследованном интервале ν $\alpha/\nu^2 = \text{const}$. При изменении т-ры η изменяется подобно коэф. сдвиговой вязкости. Время релаксации τ объемной вязкости возрастает от $5{,}4 \cdot 10^{-11}$ при 10° до $6{,}12 \cdot 10^{-11}$ при 60°. В толуоле α измерено при $\nu = 12{,}25$ и 16,1 *Мгц* при т-рах от —65° до +60° и при 6,6 *Мгц* от 16 до 220°. При возрастании т-ры от —35 до 220° α увеличивается в 4 раза. При изменении т-ры η' проходит через максимум. При 60° $\tau = 2{,}72 \cdot 10^{-12}$ сек., при 200° $6{,}15 \cdot 10^{-12}$ сек. В *о*-ксилоле α измерен при $\nu = 17{,}7$ и 29 *Мгц* при т-рах от —35° до 54° и при $\nu = 7{,}6$ *Мгц* от 20 до 337°, в *м*-ксилоле α измерен при $\nu = 7{,}6$ и 15,1 *Мгц*, т рах от 17 до 275°. С повышением т-ры α в *о*- и *м*-ксилолах возрастает, а η уменьшается. В *о*- и *м*-ксилолах τ имеет порядок 10^{-12} сек. Б. Кудрявцев

62997. **Исследование скорости распространения ультразвуковых волн в жидких тройных системах. Елизарова Н. П., Кудрявцев Б. Б.** В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 173—191

Оптическим методом измерены и табулированы скорости звука при 20° по трем разрезам в тройных смесях: C_6H_6-CCl_4-CH_3OH (I); C_6H_6-CCl_4-$(C_2H_5)_2O$ (II); C_2H_5OH-CH_3OH-H_2O (III). В тех же смесях определены плотности (пикнометрически), показатели преломления и рассчитаны коэф. адиабатич. сжимаемости. В I и II в удовлетворительном согласии с опытом рассчитаны скорости звука по правилу аддитивности квадратов скоростей звука, без учета влияния теплового эффекта смешения жидкостей; в III подобный расчет произведен с учетом влияния теплового эффекта. Обосновывается использование скорости звука в качестве одного из свойств в-ва, которые изучаются в физ.-хим. анализе. Результаты исследования свойств II представлены в виде трехугольной диаграммы Гиббса и выявлено аномальное поведение кривых в определенной области конц-ий, объясняющееся, вероятно, возникновением новых видов молекул. Обсуждается положение акустич. характеристик жидкости в ряду других физ.-хим. параметров их. Б. Кудрявцев

62998. **Некоторые упругие свойства органических стекол в области перехода от твердого к жидкому состоянию при ультразвуковых частотах. Крофорд** (Some elastic properties of organic glasses in the transition region from solid to liquid at ultrasonic frequencies. Crawford Sheila M.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 12, 1312—1318 (англ.)

Измерения динамич. модуля сдвига *G* четырех органич. стекол (2-окси-2,4,4,6,5'-пентаметилфлавана (I), 2-фенил-3-*n*-толилиндан-она-1 (II), смолы (III) и октаацетата сахарозы (IV)) проведены при 4 *Мгц* в широком интервале т-р, включающем т-ру размягчения. В твердом состоянии *G* II сильнее зависит от т-ры, чем *G* I, но слабее, чем *G* IV. В случае III *G* очень сильно зависит от т-ры и показывает непрерывную релаксацию по мере перехода в жидкое состояние. III и IV обнаруживают широкое распределение времен релаксации τ при заданной т-ре. Сопоставление результатов измерения *G* с измерениями скорости распространения продольных волн при той же частоте приводит к заключению, что в некоторой области имеет место релаксация модуля всестороннего сжатия, происходящая, однако, при несколько более низких т-рах, чем релаксация *G*. Если в этом случае также имеет место широкое распределение τ, в релаксационной области т-р может произойти наложение обоих эффектов, наблюдавшееся, в частности, для IV. С. Френкель

См. также: Термодинамика 63020, 63022, 63023. Межмол. взаимодействие 62869, 63724. Строение и физ. характеристики 62910, 63024, 63031, 63700, 63702, 63719, 64117, 64122. Др. вопр. 63864

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

62999. **Лаборатория для работы с мечеными атомами. Катч** (The tracer laboratory. Catch J. R.), Canad. Chem. Process, 1957, **41**, № 3, 106, 108, 110, 112 (англ.)

Рассмотрены основные принципы работы с радиоактивными изотопами. По мнению автора, опасность и дороговизна применения радиоизотопов обычно преувеличиваются. В. Левин

63000. **Поиски различий в относительной распространенности изотопов цинка в природе. Бликс, Убиш, Викман** (A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature. Blix R., Ubisch H. v., Wickman Frans E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 3, 162—164 (англ.)

Изучена относительная распространенность Zn^{64} и Zn^{68} в 18 образцах 7 различных минералов, содержащих Zn. После предварительной хим. очистки Zn выделяли электролизом; металлич. Zn растворяли в смеси $HBr + Br_2$; образцы $ZnBr_2$ подвергали изотопному анализу на масс-спектрометре по описанному ранее методу. Изменений в отношении $Zn^{64}:Zn^{68}$ для различных образцов не обнаружено. В. Любимов

63001. **Магнито-ионный расширитель для разделения изотопов. Слепян** (The magneto-ionic expander isotope separator. Slepian Joseph), J. Franklin Inst., 1957, **263**, № 2, 129—139 (англ.)

Рассмотрены причины неудачи с конструированием ионной центрифуги. Изложена принципиальная теория работы ионного расширителя. Последний позволяет получать осадки, напр. в несколько граммов U на 1 *квт-ч* энергии, затраченной в электрич. дуге. В. Левин

63002. **О разделении изотопов методом поверхностной диффузии в пористых средах. Троик, Берман** (Concerning the separation of isotopes by surface diffusion in porous media. Trawick W. G., Berman A. S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 709—710 (англ.)

Исследовалось разделение изотопов O при пропускании его сквозь слой тонкоизмельченного порошка SiO_2 по методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 18288). Коэф. разделения (КР) при комнатной т-ре совпал с КР, опубликованным там же, а также с вычисленным по теории Кнудсена. При т-ре —196° и давлении, соответствующем мономолекулярному слою газа на SiO_2, время достижения равновесия увеличилось, а стационарный КР оказался меньше, чем по теории Кнудсена. В. Любимов

63003. **Равновесное распределение легкой и тяжелой воды в процессе замерзания. Пози, Смит** (The equilibrium distribution of light and heavy waters in a freezing mixture. Posey John C., Smith Hilton A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 555—557 (англ.)

Исследовано фракционирование изотопов водорода в процессе замерзания воды, который осуществлялся в условиях, близких к равновесным. Замораживание продолжалось несколько часов, после чего фазы разделялись отгонкой воды при пониженном давлении. Содержание D в обеих фазах определялось капельным методом (D концентрируется в твердой фазе). Коэф. разделения (α) рассчитывался по ур-нию Рэлея. Найдено, что α зависит от перемешивания жидкой фазы и от скорости замерзания (СЗ). Допустив, что перенос в-ва к поверхности льда происходит путем диффузии через неподвижный слой воды, авторы вывели ур-ние $(\alpha_0 - 1) / (\alpha - 1) = C(dm/dt) + 1$ (1), где (dm/dt) — СЗ, C — постоянная ($\alpha_0 = \alpha$ при $dm/dt = 0$). При СЗ, равных 11 и 4 *г/час*, α соответственно равны 1,0007 и 1,002, при СЗ 0,7 *г/час* — 0,6 *г/час* α меняется от 1,0211 до 1,0177, откуда согласно (1) $\alpha_0 = 1,0211 \pm 0,0007$.

И. Кувшинников

63004. **Разделение водорода и дейтерия в реакции железа с водяным паром. Смит, Пози** (The separation of hydrogen and deuterium by the reaction of iron with steam. Smith Hilton A., Posey John C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1310—1313 (англ.)

Смесь паров тяжелой и легкой воды пропускалась в Cu-реактор, содержащий мелкодисперсные Fe или Cd (время контакта 4,9—37 сек.). По выходе из реактора вода вымораживалась сухим льдом, а образовавшийся водород сжигался над CuO при 300° и затем также вымораживался. Изотопный состав определялся капельным методом (D концентрировался в паре). В интервале т-р 118—340° коэф. разделения α меняется от 1,4 до 3,2, причем $\lg \alpha = (273,1/T) - 0,2039$. α при р-циях пара с Cd и Fe в пределах ошибки опыта равны. Показано, что в р-ции водорода с Fe_3O_4 α отвечает равновесному распределению. По мнению авторов, это объясняется каталитич. ролью чистого Fe. D концентрируется в паре и при 301° $\alpha = 1,59$. И. Кувшинников

63005. **Изотопы эманации, полученные бомбардировкой золота ионами азота. Стонер, Хайд** (Isotopes of emanation produced by bombardment of gold with nitrogen ions. Stoner A. W., Hyde E. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 77—83 (англ.)

При бомбардировке Au-фольги ионами N^{6+} с $E = 140$ *Мэв* получены изотопы: Em^{208} ($T_{1/2}$ 21 ± 3 мин-; $E_\alpha = 6,14 \pm 0,05$ *Мэв*, отношение вероятности захвата электрона и α-распада $E3 : \alpha = 4:1$); Em^{207} ($T_{1/2}$ 10 ± 2 мин.; E_α 6,12 ± 0,05 *Мэв*; $E3 : \alpha = 24:1$); Em^{206} ($T_{1/2}$ 6,2 ± 0,5 мин.; $E_\alpha = 6,25 \pm 0,05$ *Мэв*; $E3 : \alpha = 7:13$); Em^{204} ($T_{1/2}$ 3 ± 1 мин.; $E_\alpha = 6,28 \pm 0,05$ *Мэв*). Исследованы также дочерние продукты Em — изотопы At и Po.

В. Левин

63006. **Два изомера сурьмы с массовым числом 128. Френц, Родригес, Радичелла** (Die beiden Antimonisomere mit der Massenzahl 128. Fränz I., Rodriguez J., Radicella R.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 12, 1037—1038 (нем.)

Изотоп Sb^{128} ($T_{1/2}$ 10,3 мин.) (РЖХим, 1956, 38602) отделен от материнского Sn^{128}, выделенного из продуктов деления U; в спектре его излучения обнаружены γ-линии 750 и 320 *кэв*. Sb^{128} получен также по р-циям Te (*n*, *p*) и Te (*d*, α). При этом одновременно получается Sb^{128} ($T_{1/2}$ 9,6 часа), который, кроме нескольких слабых γ-линий, излучает те же γ-лучи с E_γ 750 и 320 *кэв*. Активность долгоживущего Sb^{128} составляет ~3% суммарной активности. Этот изотоп, по мнению авторов, представляет основное, а короткоживущий — метастабильное состояние Sb^{128}. Для хим. выделения радиоактивной Sb к фторидному комплексу радиоактивного Sn, выделенного из продуктов деления U, в солянокислом р-ре добавлены носители Sb (3+) и Sb (5+); Sb (5+) восстановили гидразином и осадили Sb_2S_3. Последний растворили в HCl и действием Zn перевели в SbH_3, который пропустили в р-р $AgNO_3$; при этом Sb в радиохим. чистом состоянии выделяется в виде сурьмянистого Ag. Из Te Sb выделяли также в виде сурьмянистого Ag после растворения теллурита в HCl и восстановления Sb до SbH_3 (если Te много, то предварительно его удаляли восстановлением гидразином и осаждали Sb_2S_3). В. Левин

63007. **Новый изотоп сурьмы, Sb^{126}. Френц, Радичелла, Родригес** (Ein neues Antimonisotop. ^{126}Sb. Fränz I., Radicella R., Rodriguez J.), J. Naturforsch., 1956, **11a**, № 12, 1038 (нем.)

При облучении Te дейтронами получен изотоп Sb с $T_{1/2}$ 18,8 мин., излучающий β-частицы и γ-лучи с E_γ 650 и 420 *кэв*. γ-линия 650 *кэв* совпадает с возбужденным уровнем J^{126}. Найденному изотопу приписано массовое число 126. В процессе хим. выделения радиоактивной Sb окончательная очистка производилась восстановлением до SbH_3 и пропусканием последнего в р-р $AgNO_3$ (для получения сурьмянистого Ag). В. Л.

63008. **Выделение Sn^{113} без носителя из индия. Бхатки, Радхакришна** (Carrier-free separation of Sn^{113} from indium. Bhatki K. S., Radhakrishna P.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A45**, № 1, 30—34 (англ.)

Облученный дейтронами In растворили в 6 н. HCl и р-р обработали Br_2 (Sn окисляется до Sn^{4+}); избыток Br_2 удалили кипячением. К 10 *мл* р-ра добавили 10 *мл* 5%-ного р-ра купферрона и дважды произвели экстракцию 20 *мл* CCl_4. Экстракт упарили и прокалили; остаток растворили в 2 н. HCl. Исследование γ-спектров препарата и водн. фазы после экстракции показало практически полное отделение Sn^{113} от In. В. Левин

63009. **О выходах изотопов редких земель при делении Pu^{239} котловыми нейтронами. Крижанский Л. М., Малый Я., Мурин А. Н., Преображенский Б. К.**, Атомн. энергия, 1957, **2**, № 3, 276—277

Масс-спектрометрически измерены выходы изотопов Ce, Nd, Sm и Cs при делении Pu^{239} котловыми нейтронами. Хим. разделение продуктов деления не производилось. При масс-спектрометрич. анализе т-ра нити источника последовательно изменялась от изотопа к изотопу.

В. Левин

63010. **Осаждение радиоактивных веществ, выделившихся из взвеси окиси тория. Главер, О'Коннор** (Deposition of activities from thoria s'urries. Glover K. M., O'Connor D. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 135—136 (англ.)

Диски (Д) из нерж. стали и Zr перемешивались во взвеси ThO_2 в воде при 100° в течение 1 часа; Д из нерж. стали и Zr-сплава перемешивались во взвеси 1000 *г* ThO_2 в 1000 *г* воды при 300° в течение недели. После промывки исследован спектр α-излучения от Д. Радиоактивность всех Д обусловлена главным образом Ra и продуктами его распада. По мнению авторов, выделение Ra на Д не связано с физ. адсорбцией или с образованием карбоната Ra или металлич. Ra. В. Л.

63011. **Распределение плутония и продуктов деления между расплавленным ураном и расплавленными смесями трифторида урана с галогенидами бария. Мартин, Хупер** (The distribution of plutonium and fission products between molten uranium and molten uranium trifluoridebarium halide mixtures. Martin F. S., Hooper E. W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 2, 93—99 (англ.)

Исследована экстракция (Э) Pu и расплавленного U расплавом смеси UF_3 с $BaCl_2$ или BaF_2 по р-ции: $Pu(U) + UF_3(BaX_2) \rightleftharpoons PuF_3(BaX_2) + U$ (1). Э продуктов деления сопровождается процессами окисления и

возгонки. Равновесие распределения Pu достигается за 1,5 часа при 1200—1300°. Константа равновесия р-ции (1) при 1200° равна 72 ± 50%. Двукратная Э при 1200° расплавом, содержащим 0,469 мол. доли UF_3 (при соотношении металл — расплав 2 : 1 по весу), дала извлечение Pu на 99,9%. В аналогичных условиях степень извлечения суммарной β-активности ~98%, а γ-активности ~ 97%. Исследовано распределение Sr, Ce и Cs, степень извлечения которых во многих случаях > 99%. При этом ~20% Sr и ~80% Cs удаляется в результате улетучивания. В. Левин

63012. Получение меченных тритием органических соединений взаимодействием с газообразным тритием. Уилзбак (Tritium-labeling by exposure of organic compounds to tritium gas. Wilzbach Kenneth E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 1013 (англ.)

Обмен T с водородом органич. соединений под воздействием излучения T приводит к связыванию в органич. форме до 1% T в день. Заметная доля T оказывается в лабильных положениях и в следах побочных продуктов, содержащих большой процент T. Взаимодействием толуола, *н*-гептана, бензойной к-ты сахарозы, холестерола и дигитоксина с T получены соответствующие меченые соединения с уд. активностью 1—90 *мкюри/г*. В случае толуола обмен T наблюдается в основном в местах ароматич. связей. Л. Сазонов

63013. Химические эффекты при ядерной активации брома в бромистых пропилах. Шулер, Мак-Коли (Chemical effects of nuclear activation of bromine in the propyl bromides. Schuler Robert H., McCauley Charles E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 821—825 (англ.)

Исследовалось удержание (У) радиоактивных изотопов Br^{78}, Br^{80} и Br^{82} при облучении тепловыми и быстрыми нейтронами бромистого пропила и изобромистого пропила в твердом и жидком состояниях. Процент У одинаков для Br^{80} и Br^{82} в жидкой и твердой фазах при облучении как тепловыми, так и быстрыми нейтронами (РЖХим, 1957, 22453). У несколько падает после длительного хранения бромистого пропила. Для Br^{78} в твердой и жидкой фазах У несколько выше, чем для Br^{82}. Добавление Br_2 (~1 мол. %) снижает эффект. Дана теоретич. интерпретация полученных результатов. Л. Сазонов

63014. Номограмма для расчета распада радиоактивных изотопов. Хиль-Гайарре, Гарсия-де-Фернандо (Abaco para el calculo de la desintegracion de los isotopes radioactivos. Gil Gayarre Miguel, Garcia de Fernando Francisco), Acta iberica radiol.-cancerol., 1956, **11**, № 37, 251—256 (исп.)

Предложена номограмма для определения доли радиоактивного изотопа, нераспавшегося по истечении заданного отрезка времени. Номограмма состоит из двух параллельных прямых, одна из которых служит осью времени, а вторая — осью периодов полураспада ($T_{1/2}$) Оси направлены в противоположные стороны. Искомая величина указывается точкой пересечения прямой, соединяющей точки t и $T_{1/2}$ с линией, соединяющей начала отсчета по осям t (время) и $T_{1/2}$. В. Левин

63015. Исследование поглощения β-излучения в веществе. Малышева Т. В., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 319—321

Исследовано влияние геометрич. факторов на форму кривых поглощения β-излучения различных радиоизотопов для 3 случаев: поглотитель помещен вплотную к окошку счетчика, находится непосредственно на образце или в промежуточном положении. Для мягкого β-излучения W^{185} все три кривые практически совпадают; для Bi^{210} имеется заметное различие между ними и для жесткого излучения P^{32} и Pr^{144} это различие еще больше. По мнению автора, эти явления связаны с регистрацией счетчиком излучения, рассеянного стенками прибора, в том случае, когда поглотитель расположен на некотором расстоянии от источника. В случае мягкого изучения это не влияет на кривую поглощения благодаря меньшей интенсивности рассеянного излучения и более сильному поглощению его воздухом и окошком счетчика. В. Левин

63016. Применение сцинтилляционного γ-спектрометра для радиоизотопного анализа. Бамбе Л. Я., Пелекис Л. Л., Тр. Ин-та физ. АН ЛатвССР, 1956, **9**, 11—17

Исследована чистота препарата Rb^{86} при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра с кристаллом CsJ (Tl). Найдены две интенсивные γ-линии примеси с $T_{1/2} \geqslant$ 220 дней и энергиями 0,794 ± 0,013 и 0,598 ± ± 0,013 *Мэв*. Исследование γ—γ-совпадений показало, что обе линии принадлежат одному радиоизотопу и испускаются в каскаде, их интенсивности относятся как 1 : 1. Авторы считают, что препарат Rb^{86} содержит примесь Cs^{134}. М. Голутвина

63017. Определение C^{14} в меченых этилене и полиэтилене. Дануссо, Пайро (Analisi di ^{14}C in etilene o polietilene marcati. Danusso Ferdinando, Pajaro Gastone), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 1, 48—53 (итал.)

Для определения C^{14} в меченом этилене предлагается его каталитич. полимеризация в присутствии $TiCl_4$ и алкильных соединений Al (РЖХим, 1957, 42751), спрессовывание 40—50 *мг* отфильтрованного полиэтилена (I) при 140—150° между Al-листами под давл. ~ 100 *кг/см*² и радиометрирование дисков из спрессованного I в «бесконечно толстом слое» при помощи счетчика Гейгера со слюдяным окошком. Использование снятой авторами кривой самопоглощения излучения в спрессованном I позволяет определить его абс. уд. активность и применить для радиометрии тонкие диски конечной толщины. Б. Каплан

63018. Концентрация радиоуглерода в современной древесине. Зюсс (Radiocarbon concentration in modern wood. Suess Hans E.), Science, 1955, **122**, № 3166, 415—417 (англ.)

Измерены конц-ии изотопов C^{13} и C^{14} в пробах древесины, отобранных из годичных колец различного возраста четырех разных деревьев, а также в трех пробах углерода морского происхождения. В. Левин

63019. Исследование синтетических кристаллов путем применения изотопов. Мейнке (Control tests of synthetic crystals by the use of isotopes. Meincke H.), Gemmologist, 1957, **26**, № 308, 46—51 (англ.)

Исследовано поведение нерадиоактивных изотопов C в процессе образования кристаллов углерода. Специально приготовленные угольные электроды с содержанием 1,54% C^{13} были сожжены в дуге в камере высокого давления. Электрич. дуга при этом значительно отличалась от дуги с нормальными электродами. Выход кристаллов был меньше, чем при применении электродов с нормальным изотопным составом. Различные фракции кристаллич. в-ва содержали разное кол-во C^{13}. Автор делает вывод о недопустимости применения значительных добавок нерадиоактивных изотопов при исследовании процесса. В. Левин

См. также: Радиоактивн. св-ва 62846, 62849, 62850. Изотопные эффекты 62887, 62933, 63038, 63041. Изотопный обмен 63082, 63129. Применения в исслед. кинетики и механизма р-ций, строения хим. соединений 63146, 63148, 63202, 63215, 63220, 63230, 63295, 63376, 63390, 63395; в физ. процессах 62943; в пром-сти

63873, 64585, 64687; в аналитич. химии 63762, 63768; в биохимии: 21411КБх, 21606Бх, 21784Бх, 21806Бх, 21809Бх, H^3 21476Бх, 21614Бх; C^{14} 20926Бх, 21146Бх, 21169Бх, 21178Бх, 21181Бх, 21190Бх, 21240Бх, 21330Бх, 21345Бх, 21421Бх, 21439Бх, 21451Бх, 21460Бх, 21467Бх, 21469Бх, 21470Бх, 21495Бх, 21504Бх, 21507Бх, 21541Бх, 21542Бх, 21545Бх, 21567Бх, 21645Бх, 21665Бх; N^{15} 21694Бх, O^{18} 21546Бх, P^{32} 21083Бх, 21450Бх, 21477Бх, 21499Бх, 21526Бх, 21546Бх, 21850Бх; S^{35} 21478Бх, 21498Бх, 21520Бх, 21521Бх, 21538Бх, 21570Бх, 21586Бх, 21863Бх; Ca^{45} 21561Бх, Cr^{59} 21678Бх; Fe^{59} 20898Бх, 21523Бх, 21587Бх, 21607Бх, 21678Бх; Sr^{85} 21807Бх, Mo^{99} 21850Бх. Хим. технол. вопросы ядерной техники 63879, 63880. Изотопы в геохимии 63300, 63309, 63313, 63319, 63320, 63323. Защита от излучений 65358. Др. вопр.: разделение радиоактивных индикаторов 63226; величина частиц радиоэлементов 63240; роль ядер конденсации как носителей радиоактивности 63259; очистка поверхностей от радиоактивных загрязнений 64013; Определение T_2O 20909Бх.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

63020. **О законе недостижимости точки абсолютного нуля. Хазе** (Über den Satz von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Haase R.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 5-6, 355—372 (нем.)

Показано, что закон недостижимости абс. нуля т-р для чистых в-в может быть выведен из тепловой теоремы Нернста, но детальная формулировка последней не может быть получена из закона недостижимости абс. нуля. Если же предположить справедливость закона недостижимости и принять, что при абс. нуле все неупорядоченные смешанные фазы должны распасться на чистые компоненты, то можно показать, что соответствующее абс. нулю значение энтропии смешения конденсированной смешанной фазы не может стать отрицательным. Резюме автора

63021. **Температурная зависимость уровней энергии в статистической механике. Элкок, Ландсберг** (Temperature dependent energy levels in statistical mechanics. Elcock E. W., Lansberg P. T.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 2, 161—168 (англ.)

В более общем виде, чем это было сделано ранее (Rushbrooke G. S., Trans. Faraday Soc., 1940, **36**, 1055; Introduction to statistical mechanics. Oxford, Univ. Press, 1949, p. 316), рассматриваются свойства статистич. систем, уровни энергий которых зависят от т-ры. Получены выражения термодинамич. функций. Подробно рассмотрены системы, состоящие из слабовзаимодействующих подсистем. А. Алмазов

63022. **Приближенный метод для проблемы разупорядочения. IV. Хейманс, де-Бур** (An approximation method for order-disorder problems. IV. Hijmans J., De Boer J.), Physica, 1956, **22**, № 5, 408—428 (англ.)

Развит метод, основывающийся на тех же принципах, что и теория Майера для неидеальных газов. Вводятся функция состояния и функции распределения и показывается, что их явные выражения через больцмановский фактор являются спец. случаями тождеств, полученных Майером для континиума. Получены приближенные выражения для функции состояния и функции распределения; первое приближение соответствует приближению Бете. Предлагаемый метод является обобщением рассмотренного в предыдущих частях (часть III РЖХим, 1957, 26112). И. Аптекарь

63023. **Термодинамика. Смит** (Thermodynamics. Smith J. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 2, 583—589 (англ.)

Обзор. Библ. 186 назв. О. Гайсинская

63024. **Исследование теплоемкости 96% этилового спирта в критической области. Амирханов Х. И., Керимов А. М.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 4, 578—580

Описан адиабатный калориметр, использованный для измерения методом непосредственного нагрева ($\pm 2\%$) теплоемкости C_v 96%-ного C_2H_5OH с охватом крит. области. В координатах $T - v$ построена пограничная кривая, отделяющая гетерог. область от гомогенной. Максим. значение C_v в гетерог. области растет с увеличением уд. объема v. По крит. (248°) и вышележащей изотермам C_v растет по мере приближения к крит. объему, достигая конечных максим. значений; наибольший максимум отвечает крит. изотерме. Выше крит. т-ры значения максимумов на соответствующих изотермах убывают. Поведение C_v не описывается ни количественно, ни качественно ур-нием Ван-дер-Ваальса, согласно которому вблизи крит. точки $(\partial C_v/\partial v)_T = T\,(\partial^2 p/\partial T^2)_v = 0$. Ю. Заверняев

63025. **К термохимии элементарной серы. Эльсен, Эльсен** (Ein Beitrag zur Thermochemie des elementaren Schwefels. Oelsen Willy, Oelsen Olaf), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 2, 157—162 (нем.)

Разработанная ранее (РЖХим, 1957, 40553) калориметрич. методика развита применительно к изучению в-в, плохо проводящих тепло. Исследовались процессы в вязких расплавах S при охлаждении в интервале 50—250°. Предварительные опыты на калориметре прежней конструкции (см. ссылки) не дали хорошей сходимости результатов из-за большой скорости охлаждения пробы (в град/мин при 130°). Приведена схема и описан новый калориметр, позволяющий снимать кривые теплосодержания с гораздо меньшей скоростью (до 0,16 град/мин. при 130°). Из кривых, полученных с различной скоростью охлаждения, найдена теплота затвердевания монокл. S, 14,6 ± 0,3 *кал/г*. Найдены теплота превращения монокл. S в ромбическую, средняя теплоемкость ромбич. S в интервале 60—85° и изменение теплосодержания расплава в диапазоне 120—230°; полученные значения близки к литературным. Из сопоставления кривой теплоемкости жидкой S, снятой при медленном охлаждении, с кривой, ранее полученной при возрастающей т-ре (РЖХим, 1955, 1802), авторы заключают, что процессы в жидкой S очень близки к обратимым. Ю. Заверняев

63026. **Теплота образования нитрида алюминия. Нейгебауэр, Маргрейв** (The heat of formation of aluminum nitride. Neugebauer Constantine A., Margrave John L.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 1-2, 82—86 (англ.)

В калориметрич. бомбе проведена р-ция Al (тв.) + + $^1/_2N_2$ (газ) = AlN (тв.); методика измерений и аппаратура описана ранее (РЖХим, 1957, 40559). Стандартная теплота образования нитрида алюминия при 25° найдена равной —76,47 ± 0,20 *ккал/моль*. А. Золотаревский

63027. **Тетраэтилсвинец. Теплота образования, найденная методом вращающейся калориметрической бомбы. Скотт, Гуд, Уоддингтон** (Tetraethyllead: heat of formation by rotating-bomb calorimetry. Scott D. W., Good W. D., Waddington Guy), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1090—1095 (англ.)

Найдена теплота образования тетраэтилсвинца (ТЭС) из теплоты сгорания ТЭС во вращающейся бомбе (РЖХим, 1955, 5275; 1957, 43960). Вводились поправки на растворение образующегося при сгорании $PbSiO_3$ в

HNO_3 и на переход SiO_2 в кремневую к-ту. Для р-ции $C_8H_{20}Pb$ (жидк.) + $2HNO_3 \cdot 30H_2O$ + $13,5O_2 \rightarrow Pb(NO_3)_2$ + + $11H_2O + 8CO_2$ $\Delta E^0_{298,16} = -1522,4$ *ккал/моль*, $\Delta H^0_{298,16} =$ $= -1525,6$ *ккал/моль*. Для р-ции 8C (графит) + + 10 H_2 (газ) + Pb (тв.) $\rightarrow$ $C_8H_{20}Pb$ (жидк.) вычислено $\Delta H^0_{298,16} = 12,8$ *ккал/моль*, $\Delta S^0_{298,16} = -226,6$ энтр. ед. $\Delta F^0_{298,16} = 80,4$ *ккал/моль*. Определена также теплота горения PbC_2O_4; теплота образования $\Delta H^0_{298,16} = -$ $-203,2$ *ккал/моль*; по литературным данным $-205,1$ *ккал/моль*. Это указывает, что метод авторов свободен от больших систематич. ошибок. Л. Резницкий

63028. **Теплоты образования силицидов ряда переходных металлов. Робинс, Дженкинс** (The heats of formation of some transition metal silicides. Robins D. A., Jenkins I.), Acta Metallurgica, 1955, **3**, № 6, 598—604 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан метод определения теплот образования устойчивых силицидов металлов и определены теплоты образования (*Q*, в *ккал/г-атом*, в скобках) Ti_5Si_3 (46,2), TiSi (31,0), $TiSi_2$ (16,1), Zr_5Si_3 (40,7), ZrSi (35,3), $ZrSi_2$ (17,9), $ThSi_2$ (20,8), V_2Si (36,9), Ta_5Si_3 (25,3), $TaSi_2$ (13,9), $MoSi_2$ (15,7) и WSi_2 (11,2). Наибольшие *Q* имеют силициды IVa группы периодической системы. В общем, дисилициды не столь устойчивы, как соединения с меньшим содержанием Si. Сделана попытка корреляции *Q* и длин связей металл — Si дисилицидов. Проведено сопоставление *Q* и изменения характера металлич. связи. Резюме авторов

63029. **Энтальпии образования арсенидов лития, магния и цинка. Ария С. М., Морозова М. П., Хуан Цзи-Тао, Вольф Э.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 293—295

На основании значения энтальпии образования арсина 18,0 *ккал/моль* (РЖХим, 1957, 33869) и результатов измерения энтальпий взаимодействия разб. соляной к-ты с Mg_3As_2 (кр.) (**I**) (—215,3 *ккал*), Zn_3As_2 (кр.) (**II**) (—53,5) и Li_3As (кр.) (**III**) (—101,8) вычислены энтальпии образования: **I** —81,3 ± 2; **II** —96 ± 3 и **III** —30,5 ± 3. Указано, что расчет энтальпий образования **I**, **II** и **III** по ранее принимавшемуся значению энтальпии образования арсина приводит к величинам, находящимся в противоречии со свойствами этих соединений. М. Карапетьянц

63030. **Теплота осаждения и образования молибдата серебра. Малдроу, Хеплер** (The heat of precipitation and formation of silver molybdate. Muldrow C. N., Jr, Hepler L. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 5989—5990 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1957, 47331) измерена теплота р-ций Na_2MoO_4 (тв.) + $AgNO_3$ (избыток разб. р-ра) = Ag_2MoO_4 (тв.) + $AgNO_3$ (разб. р-р) + $NaNO_3$ (разб. р-р) и $AgNO_3$ (тв., избыток) + + Na_2MoO_4 (разб. р-р) = Ag_2MoO_4 (тв.) + $AgNO_3$ (разб. р-р) + $NaNO_3$ (разб. р-р). Хотя в опытах брался избыток $AgNO_3$, однако авторы не исключают возможности образования небольшого кол-ва полимолибдата. На основании полученных данных и результатов прежних исследований рекомендованы значения стандартных теплоты образования Ag_2MoO_4 (тв.) — 200,4 ± ± 0,2 *ккал/моль*, свободной энергии растворения 15,6 *ккал/моль* и энтропии растворения — 9,4 энтр. ед. М. Карапетьянц

63031. **Термодинамические свойства третичного бутилового спирта. Крон, Джонсон** (Thermodynamic properties of tertiary butyl alcohol. Krone Lester H., Jr, Johnson R. Curtis), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 552—554 (англ.)

В аппаратуре, описанной ранее (Kay W. B., Industr. and Engng Chem., 1936, **28**, 1014; 1940, **32**, 358), изучены равновесия *p—T*, *p—v—T* для третичного бутилового спирта (**I**). На основе эксперим. данных найдено ур-ние давления пара: $\ln p = 39,7545 - 10\,456/T - 3,215 \ln T$. Крит. т-ра **I**, 235,7°, крит. давление 43,1 *кГ/см²*, крит. объем **I**, определенный по правилу прямолинейного диаметра, равен 62,4 *мл/г*. Экспериментально определенные *p* **I** в интервале давлений выше 1 *атм* заметно ниже значений, полученных ранее (Jordan T. E. Vapor pressure of organic compounds. Interscience Publishers, Inc., New York, 1954) путем экстраполяции кривой *p—T*, найденной для низких давлений. На основе опытных и литературных данных рассчитаны для **I** энтальпия, энтропия и другие термодинамич. свойства при 25—260° и 1—50 *кГ/см²*. Ю. Третьяков

63032. **Энергии и энтропии ассоциации амидов в бензольных растворах. Части I и II. Дейвис, Томас** (Energies and entropies of association for amides in benzene solutions. Part I. Part II. Davies Mansel, Thomas D. K.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 763—766, 767—770 (англ.)

I. Изопиестическим методом изучена ассоциация CCl_3CONH_2, $CH_3CONHC_6H_5$, $HCONHC_6H_5$ и $CCl_3CONHC_6H_5$ в 0,0165—0,0583 *M* бензольных р-рах при 25—45°. Обсуждаются метод расчета степеней и констант ассоциации амидов в изученных р-рах и значения полученных величин. Для CCl_3CONH_2 приводятся также значения энергий ассоциации.

II. Изучена при 25—49° ассоциация $HCONHCH_3$, $CH_3CONHCH_3$, $C_6H_5CONHCH_3$, $CCl_3CONHCH_3$ и $CH_3CONHC_3H_7$ в бензольных р-рах, в которых мол. доля растворенного в-ва составляла 0,001—0,02. Исследование производилось методом, основанным на принципе ранее описанного «термоэлектрического осмометра» (Hill A. V., Proc. Roy. Soc., 1930, **A127**, 9). Капля исследуемого р-ра помещалась в атмосферу насыщ. паров р-рителя. С помощью термисторов измерялось повышение т-ры капли при конденсации на ней паров р-рителя до установления равновесного давления пара над каплей. В качестве стандартного использовался бензольный р-р бифенила. Приводятся величины степеней ассоциации, констант, а также энергий и энтропий ассоциации. Из анализа энергий ассоциации и величин средних мол. весов амидов в изученных р-рах установлено, что при цепочечной ассоциации энергия водородной связи составляет 3,6 ± 0,2 *ккал* на 1 *моль* мономера; $CCl_3CONHCH_3$ и CCl_3CONH_2 образуют димеры и тримеры циклич. строения. Н. Афонский

63033. **Равновесие между металлическим, двухлористым и трехлористым титаном в ванне расплавленных хлоридов натрия и стронция. Мельгрен, Опи** (Equilibrium between titanium metal, titanium dichloride, and titanium trichloride in molten sodium chloride-strontium chloride melts. Mellgren S., Opie W.), J. Metals, 1957, **9**, № 2, 266—269 (англ.)

Изучено равновесие р-ции $3TiCl_2$ (р-р)$\rightarrow$$2TiCl_3$ (р-р) + + Ti (тв.) в зависимости от общей конц-ии Ti, т-ры и отношения $SrCl_2$ и NaCl. В пределах ошибки эксперимента (до 5%) т-ра не оказывает влияния на равновесие при изменении от 650 до 800°. Существенное влияние на равновесие оказывает мол. отношение NaCl и $SrCl_2$ в ванне, которое изменялось от 20 : 80 до 80 : 20. С увеличением содержания NaCl в ванне, содержание Ti^{2+} уменьшается. С изменением общего содержания Ti от 1,68 до 4,89 вес.% константа равновесия $K = (N_{TiCl_3})^2/(N_{TiCl_2})^3$ изменяется от 1,21 до 0,56. М. М.

63034. **Метод расчета упругости пара сложных солевых растворов при 25°. Эзрохи Л. Л.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 31, 164—179

Предложен эмпирич. метод расчета давления пара *p* над р-рами (разбавленными или насыщенными) в системе $Na^+ - K^+ - Mg^{2+} - Cl^- - SO_4^{2-} - H_2O$ при 25° по

ур-нию $\lg(p/p_0) = \Sigma(AM_i + BM_iM_\Sigma)$, где A и B — эмпирич. коэф. для данной соли, M_i — конц-ия данной соли в р-ре в молях на 1000 молей воды, M_Σ — суммарная конц-ия всех солей в р-ре в тех же единицах и p_0 — давление пара чистой воды при той же т-ре. Значения A и B для различных солей вычислены по литературным данным. В случае р-ров взаимных пар следует сочетать ионы в соли, обусловливающие наибольшее p. Расхождение вычисленных по предложенному методу и эксперим. значений p не превышает 0,5 *мм* рт. ст. Применимость метода подтверждается вычислениями давления диссоциации мирабилита эпсомита. В. К га

63035. Двухкомпонентные азеотропы, образованные пропионовой кислотой и серией нормальных парафиновых углеводородов. Т р о м б ч и н с к и й В., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. III, **4**, № 9, 613—615

Проведено эбулиометрич. исследование бинарных систем, образованных пропионовой к-той (**I**) с углеводородами: *н*-гептаном (**II**); *н*-октаном (**III**); *н*-нонаном (**IV**); *н*-деканом (**V**) и *н*-ундеканом (**VI**). Полученные данные представлены графически пятью изобарами кипения; приводятся также т-ры кипения обнаруженных азеотропов, их составы и азеотропные депрессии. Системы **I—II**; **I—III**; **I—IV** и **I—V** образуют положительные азеотропы (минимум т-р кипения). Наибольшую депрессию (6,78°) проявляет азеотроп **I—IV**; наименьшую — (0,33°) **I—II**; т-ра кипения **II** является нижней частью азеотропного предела **I** по отношению к гомологич. ряду нормальных парафиновых углеводородов. Изобары являются плоскими в большей области конц-ий и имеют асимметричный характер. С. Бык

63036. Измерение давления в системе титан — йод эффузионным методом. Х е р ц о г, П и д ж е н (Measurement of pressures in the titanium iodine system using the effusion method. H e r c z o g A., P i d g e o n L. M.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 12, 1687—1692 (англ.)

Эффузионным методом исследованы процессы испарения и разложения TiJ_2 (**I**) в присутствии избытка Ti. В этих условиях при 480° и выше в твердой фазе присутствуют **I** и Ti, в газообразной фазе — **I** и TiJ_4 (**II**). Пары **I** конденсировались на холодном конце кварцевой трубки, появление там небольших кол-в TJ_3 происходило, по мнению авторов, вследствие взаимодействия паров **I** и **II** уже после выхода из эффузионного отверстия в холодной части прибора. В интервале 750—902° давление сублимации изменяется от 0,0001 до 0,027 *мм* рт. ст., давление разложения — от 0,000073 до 0,044 *мм* рт. ст. Для р-ции TiJ_2 (тв.) = TiJ_2 (газ) $\Delta H_{820} = 46{,}7$, $\Delta H_{298} = 48{,}4$; для р-ции $2TiJ_2$ (тв.) = Ti (тв.) + TiJ_4 (газ) $\Delta H_{820} = 55$ и $\Delta H_{298} = 58{,}1$ *ккал/моль*. Л. Белых

63037. Теплоты сублимации неорганических веществ. Часть 4. Монобромид и монойодид индия. Б а р р о у, П ь ю, С м и т (The heats of sublimation of inorganic substances. Part 4. Indium monobromide and monoiodide. B a r r o w R. F., P u g h A. C. P., S m i t h F. J.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 12, 1657—1660 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 335) определено давление пара InBr (**I**) и InJ (**II**) в интервале 10^{-4}—10^{-2} *мм* рт. ст. (460—577° К). Вычислены теплоты сублимации ΔH_{298}: **I** $28{,}3_3 \pm 0{,}30$; **II** $29{,}6_3 \pm 0{,}30$ *ккал · моль*$^{-1}$. Отсюда рассчитана стандартная энтропия S_{298}°: **I** 27,6 (принимая энтальпию **I** равной энтальпии TlCl); **II** 31,6 энтр. ед. (принимая энтальпию равной энтальпии TlBr). Стандартная энтропия, рассчитанная по Латимеру (Latimer, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1480): **I** 26,0; **II** 27,6 энтр. ед.; вычисленные отсюда теплоты сублимации ΔH_{298}: **I** 29,02; **II** 31,64. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 43974. Э. Чудинов

63038. Исправление к статье: Р а б и н о в и ч И. Б., Н и к о л а е в П. Н., Г о ч а л и е в З. Э., Т р е т ь я к о в а Н. Н. «Изотопный эффект в равновесии жидкость — пар бинарных систем, содержащих дейтеросоединения». Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 982 К РЖХим, 1957, 37108.

63039. Абсорбция сернистого ангидрида в растворах основного сернокислого алюминия. VI. Получение и свойства технического раствора основного сернокислого алюминия, применяемого для абсорбции. Б р е т ш н а й д е р (Absorpcja dwutlenku siarki w roztworach zasadowego siarczanu glinowego. VI. Otrzymywanie i własności technicznego roztworu zasadowego siarczanu glinowego stosowanego do absorpcji. B r e t s z n a j d e r S.), Przem. chem., 1956, **12**, № 1, 33—35 (польск.; рез. англ., русск.)

Дано несколько примеров приготовления технич. р-ров основного сернокислого алюминия, применяемого для абсорбции SO_2 из отработанных газов. Приведены значения плотности и вязкости одного такого р-ра при т-рах 15, 20 и 25°, а также кол-во поглощенного SO_2 из газовых смесей, содержащих 0,8—6,6 вес.% SO_2. Часть V см. РЖХим, 1956, 64492. Б. Брук

63040. Фазовые равновесия в системе медно-аммиачный раствор — окись углерода — двуокись углерода. Ц и к л и с Д. С., К о ф м а н А. Н., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 54—70

Исследованы растворимость CO в медно-аммиачном р-ре (**I**) трех составов при давл. 50 и 300 *ата*, т-рах 0° — 60° и разных парц. давлениях CO, растворимость азото-водородной смеси в **I** при давл. 50, 150 и 300 *ата*, и т-рах 20—60°, а также содержание NH_3, воды и CO_2 в газовой фазе над **I** при давл. 50 и 300 *ата*. Данные по растворимости CO в **I** хорошо передаются ур-нием Жаворонкова и Чагунавы $1/V_{CO} = 1/V_m + 1/V_m \alpha P_{CO}$, где V_{CO} — объем CO, растворенной в 1 *мл* р-ра V_m — максим. кол-во CO, которое может поглотить 1 *мл* р-ра данной конц-ии, P_{CO} — парц. давление CO, α — константа, зависящая от т-ры. Имеется линейная зависимость между $\lg \alpha$ и $1/T$. Найдено, что слабые **I** при малых конц-иях CO растворяют больше CO, чем конц. р-ры. Существует прямая пропорциональность между растворимостью азото-водородной смеси в **I** и давлением. В. Коган

63041. Кристаллизация стекловидных обычной и тяжелой воды. Н о р д у о л л, С т е й в л и (The crystallization of vitreous water and heavy water. N o r d w a l l H. J., d e, S t a v e l e y L. A. K.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 8, 1061—1066 (англ.)

Путем медленной конденсации паров обычной и тяжелой воды на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом или кислородом, были получены стекловидные отложения льда. При нагревании стекловидного отложения обычной воды в калориметре наблюдается выделение небольшого кол-ва тепла в интервале 105—130° К и значительно бо́льшее в интервале 141—161° К. В последнем случае процесс превращения в стекловидном осадке протекает, по крайней мере, в две стадии. Поскольку процессы переориентации в воде и льде характеризуются только одним временем релаксации для каждой среды, можно предполагать, что кристаллизация воды, находящейся в стекловидном состоянии, требует переориентации молекул, а также их смещения по отношению друг к другу, причем оба эти процесса происходят неодновременно. Кристаллизация стекловидной тяжелой воды сопровождается выделением тепла в интервале т-р 142—160° К, этот процесс также протекает в несколько стадий. Для D_2O не удалось обнаружить выделения тепла в интервале 105—130° К. А. Плетюшкин

63042. Симпатическое зарождение феррита. Аронсон, Уэлс (Sympathetic nucleation of ferrite. Aaronson H. I., Wells C.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1216—1223 (англ.)

Металлографически исследовалось выделение доэвтектоидного феррита в углеродистой стали с 0,29% C, 0,76% Mn. Образцы после аустенизации при 1300° подвергались изотермич. выдержке, и полученная структура фиксировалась закалкой. В ходе эксперимента принимались спец. меры против возможного обезуглероживания. При изотермич. выдержке при 775—475° наблюдались случаи зарождения и роста новых ферритных зерен, вблизи ранее образовавшихся, несмотря на повышенное содержание C в аустените по границам с ферритом. Такой тип зарождения был назван симпатич. зарождением (СЗ). В результате СЗ образуется структура типа видманштетовой, состоящая из скопления ферритных зерен, имеющих характерную конфигурацию пересекающихся («звезд») или параллельных («связок») пластин. Установлено, что скорость СЗ увеличивается при уменьшении т-ры изотермич. выдержки. Сделана попытка объяснения СЗ с точки зрения классич. теории зарождения и роста центров новой фазы при фазовых превращениях в твердом состоянии, согласно которой скорость зарождения феррита в аустените пропорциональна $\exp(\Delta F^* + \Delta F_D)/ /RT]$, где ΔF^* — работа образования зародыша феррита критич. размера, а ΔF_D — энергия активации диффузии углерода в аустените. При зарождении на границе аустенит — феррит ΔF^* больше, чем на границе аустенит — аустенит. Наоборот, ΔF_D, которая уменьшается с увеличением содержания C, меньше на границе аустенит — феррит. Поэтому в некоторых случаях при наиболее благоприятных ориентировках исходных и образующихся зерен, наряду с зарождением новых ферритных кристаллов на границе аустенит — аустенит, наблюдаются случаи зарождения феррита на границе феррит — аустенит, т. е. СЗ. А. Ройтбурд

63043. Рост зерен и ориентационные соотношения при рекристаллизации алюминия. Грехэм, Кан (Grain growth rates and orientation relationships in the recrystallization of aluminium single crystals. Graham C. D., Jr, Cahn R. W.), J. Metals, 1956, 8, № 5, Sec. 2, 517—521 (англ.)

Рентгенографич. и металлографич. методами исследована зависимость скорости роста зерен от кристаллографич. направления при рекристаллизации алюминия. Использовалась методика, позволяющая наблюдать в пределах одного деформированного кристалла рост изолированного центра рекристаллизации (без спонтанного зарождения других центров). Скорость роста не зависит от ориентировки. Исключение составляет случай, когда ориентировка решетки нового зерна совпадает (со степенью разориентировки не $\leqslant$10—20°) с ориентировкой решетки исходного зерна или его двойника. При этом скорость роста рекристаллизующегося зерна резко уменьшается. В соответствии с этим рекристаллизованные зерна могут иметь по отношению к исходному зерну любые ориентировки, за исключением ориентировок, близких к исходной или к ориентировке двойника. Таким образом, выводы теории, объясняющей текстуру рекристаллизации, как результат ориентационного зарождения и роста не подтвердились. Проверено влияние сильного травления на рекристаллизацию алюминия; наблюдаемое некоторыми исследователями замедление рекристаллизации при сильном травлении не имело места. А. Ройтбурд

63044. Связь действия льдообразующих затравок с их растворимостью. Зенгер (Empfindlichkeit eisbildender Impfstoffe auf ihre Wasserlöslichkeit. Sänger Raymund), Z. angew. Math. und Phys., 1956, 7, № 6, 538—540 (нем.; рез. англ.)

Обсуждается причина расхождения эксперим. данных о т-ре льдообразующего действия различных в-в, в частности CuJ и CuS (РЖХим, 1956, 74364; 1957, 14670, 26121). Предполагается, что величина температурного порога действия, определенного для CuJ и CuS, не связана со степенью очистки использованных реактивов от примеси Ag и J. На величину порога могут существенно влиять различия в растворимости отдельных в-в (AgJ 10^{-7} *г*, CuJ $0,8 \cdot 10^{-3}$ *г*, CuS $3 \cdot 10^{-5}$ *г* на 100 *г* воды при комнатной т-ре), если опыты проводятся не в обычной камере Воннегата — Шеффера, а в камере Шеффера с непрерывной диффузией. В диффузионной камере частички в-ва, введенного снаружи, сначала ведут себя как ядра конденсации, а затем уже действуют как ядра замерзания. В случае заметной растворимости в-ва изменяется поверхность частицы, на которой сконденсировалась влага. Этим объясняется совпадение эксперим. данных, полученных в камерах обоих типов, для практически нерастворимых в-в (AgJ и PbJ_2) и расхождение данных для в-в, относительно хорошо растворимых. Н. Глики

63045. Топологическое исследование диаграмм равновесия многокомпонентных гетерогенных систем и их неузловых сечений при помощи правила о соприкасающихся областях разделения. I. Палатник Л. С., Ландау А. И., Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2399—2411

С помощью полученного ранее авторами (РЖХим, 1957, 26126) правила о соприкасающихся областях разделения (ПСОР) производится определение качеств. (топологического) строения одномерных, двумерных и трехмерных диаграмм равновесия многокомпонентных гетерог. систем и их неузловых (регулярных) сечений. Метод исследования заключается в том, что выявляется такая структура указанных диаграмм равновесия и их сечений, которая удовлетворяет ПСОР. Показано, что в двумерных диаграммах равновесия и регулярных сечениях в каждой узловой точке сходится по четыре линии, т. е. окрестность каждой узловой точки топологически эквивалентна двум пересекающимся между собой прямым. В трехмерных же диаграммах равновесия и неузловых сечениях окрестность каждой узловой точки топологически эквивалентна трем пересекающимся между собой плоскостям, а окрестность каждой узловой линии — двум пересекающимся между собой плоскостям. Получены общие правила, определяющие распределение фаз по областям разделения в указанных диаграммах равновесия и сечениях. Л. Палатник

63046. К теории диаграмм равновесия гетерогенных многокомпонентных систем. Палатник Л. С., Ландау А. И., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 71, 41—46

Равенства хим. потенциалов характеризуют собой лишь незамкнутую по внешним параметрам гетерог. систему, ввиду чего вытекающее из указанных равенств правило фаз Гиббса $y = n - r + 2 \geqslant 0$ также применимо лишь к незамкнутым гетерог. системам и не полностью согласуется с размерностью гетерог. областей диаграмм равновесия. Путем соединения равенств хим. потенциалов с ур-ниями обобщенного правила «центра тяжести» (РЖХим, 1955, 9191) может быть получена полная система термодинамич. ур-ний, однозначно выражающая зависимость всех внутренних параметров гетерог. системы от всех ее внешних параметров. С помощью этой системы ур-ний правило фаз Гиббса может быть обобщено на случай полностью или частично замкнутых по тем или иным внешним параметрам гетерог. систем. Получены выражения для числа экстенсивных и интенсивных (соответствующих

экстенсивным или интенсивным внутренним параметрам) термодинамич. степеней свободы. Все полученные аналитич. выражения находят наглядные геометрич. аналоги на диаграмме равновесия гетерог. системы. Сформулировано понятие гиперконноды как геометрич. места точек на диаграмме равновесия, все точки которого отвечают одним и тем же значениям интенсивных внутренних параметров системы. Проведено рассмотрение нескольких простейших диаграмм равновесия с точки зрения изложенных выше положений. Л. Палатник

63047. **Дифференциальные соотношения обобщенного правила «центра тяжести» и их применение к вариантным физико-химическим процессам. Палатник Л. С., Ландау А. И.**, Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 71, 47—54

Рассматривается применение соотношений обобщенного правила «центра тяжести» (РЖХим, 1955, 9191; 36862) к многокомпонентным системам с числом фаз r, меньшим или равным числу компонентов n ($r \leqslant n$). Для таких термодинамич. систем обобщенное правило «центра тяжести» уже не может быть записано через конечные приращения Δm_j ($j = 1, 2, ..., r$) масс фаз и необходимо введение дифференциальной формы записи. С помощью полученных дифференциальных соотношений получено новое условие конгруэнтности или инконгруэнтности вариантного процесса, обобщенное на случай систем с $r \leqslant n$. Введено и исследовано понятие нулевых точек процесса, в которых знак приращения массы одной из фаз терпит изменение при неизменном знаке приращений масс других фаз, а также рассмотрен частный случай участия в вариантном процессе хим. соединений постоянного состава, позволяющий вернуться к конечным приращениям масс фаз. С помощью полученных соотношений выведены необходимые и достаточные условия возникновения (или исчезновения) фазы в вариантном процессе и получен ряд ур-ний, позволяющих, в случае начала выделения в ходе вариантного процесса новой фазы, определить ее состав. Л. Палатник

63048. **Пути кристаллизации изоморфных смесей солей из водных растворов. Сообщение I. Чирков С. К.**, Ж. неорган. химии, 1956, I, № 12, 2813—2819

Дан графич. способ определения путей изотермич. кристаллизации изоморфных смесей, образующихся между двумя солями в водн. среде, для всех пяти розебумовских типов твердых р-ров. Способ основан на изображении эксперим. данных о составе жидких и твердых фаз в состоянии равновесия с помощью кривой растворимости (на треугольнике состава) и кривой распределения (в квадрате Розебума). Сочетание обеих диаграмм позволяет установить для любого исходного состава системы состав твердых р-ров, выделяющихся на всем протяжении от начала до конца изотермич. кристаллизации, а также конечный состав жидкой фазы. Ф. Перельман

63049. **Криоскопия в среде десятиводного сульфата натрия. Соли таллия. Кола, Вальвассори** (Crioscopie in solfato di sodio decaidrato. Comportamento di taluni sali di tallio. Cola Mario, Valvassori Alberto), Ann. chimica, 1956, 46, № 9, 671—677 (итал.)

Исследованы зависимости величин мол. понижения т-ры кристаллизации ($\Delta T/м$) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ от конц-ии некоторых солей Tl. В отличие от Tl_2SO_4 (имеющего общий ион с р-рителем), у которого, в пределах конц-ий $C = 5 \cdot 10^{-2}$—$40 \cdot 10^{-2}$ молей на 1000 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $\Delta T/м$ остается постоянным, у $TlNO_3$ $\Delta T/м$ в тех же пределах конц-ий убывает. У $TlCl_3$ в области конц-ий $> 20 \cdot 10^{-2}$ величина $\Delta T/м$ стремится асимптотически к $\sim 3{,}27$, что соответствует недиссоциированному состоянию. В области конц-ий $< 20 \cdot 10^{-2}$ $\Delta T/м$ возрастает, по-видимому, вследствие гидролиза $TiCl_3$ по схеме $TlCl_3 + H_2O \quad Tl(OH)Cl_2 + H^+ + Cl^-$. $\Delta T/м$ у р-ров $TlCl_3 + HCl$ стремится к величине 7,7 в области высоких конц-ий ($\geqslant 0{,}3$) и к значению ~ 10 (т. е. к утроенной константе 3,27) при бесконечном разбавлении, что может быть объяснено предположением об образовании $TlCl_4^-$ по схеме $TlCl_3 + H^+ + Cl^- \rightleftarrows H^+ + TlCl_4^-$. У р-ров $TlCl_4 + 2HCl$ кривая значений $\Delta T/м$ при конц-ии $\sim 0{,}13$ имеет минимум, что также указывает на частичное образование этого комплексного иона. Г. Левина

63050. **Криоскопия в среде десятиводного сульфата натрия. Поведение треххлористого таллия в присутствии галогенидов щелочных металлов. Ролла, Вальвассори, Риккарди** (Crioscopie in solfato di sodio decaidrato. Comportamento del cloruro tallico in presenza di alogenuri alcalini. Rolla Mario, Valvassori Alberto, Riccardi Riccardo), Ann. chimica, 1956, 46, № 9, 678—696 (итал.)

Измерены $\Delta T/м$ для р-ров $TlCl_3$ в $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в присутствии MX (M = Na, K, Rd, Cs, NH_4, X = Cl или Br) и для чистых солей MX. Для CsCl, NH_4Br, NH_4Cl и NaBr значение $\Delta T/м$ не меняется в пределах конц-ий C от 0 до 0,6 молей MX на 1000 *г* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и для NaBr равно 3,27, а для 3 других солей (не имеющих общих ионов с р-рителем) $6{,}54 = 2 \times 3{,}27$. Для RbCl при $C \to 0$ $\Delta T/м = 6{,}54$ и с повышением конц-ии линейно возрастает. У р-ров $TlCl_3 + nMX$ ($n = 1, 2, 3$ или 4) значения $\Delta T/м$ с ростом конц-ии от 0 до 0,3—0,6 убывают, стремясь асимптотически к величинам $n \times 3{,}27$ (в смесях $TlCl_3 + nNaCl$ и $TlCl_3 + nNaBr$) и к значениям $n \times 6{,}54$ (в смесях $TlCl_3 + nKCl$ и $TlCl_3 + nNH_4Cl$). Рассмотрение зависимости $\Delta T/м$ от n приводит к заключению о росте тенденции к образованию ионов TlX_4^- с ростом n. Поведение смесей $TlCl_3$ с солями Cs указывает, что при больших значениях n образуются комплексы с более высокими координационными числами по вероятной схеме: $2TlCl_3 + 6M^+ + 6X^- \rightleftarrows 6M^+ + Tl_2Cl_6X_3^{3-} + 3X^-$. Г. Левина

63051. **Диаграммы состав — свойство системы железо — никель. Корнилов И. И., Панасюк И. О.**, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 164—170

С целью уточнения диаграммы состояния системы Fe — Ni при 20° определены твердость, пределы прочности и текучести, относительное удлинение, сужение площади поперечного сечения при разрыве образца для сплавов, закаленных от 800°, и для сплавов, отожженных в течение 375 час. при 450°. Определена жаропрочность сплавов при 450 и 800°. На основании полученных результатов в диаграмму состояния Fe — Ni авторы предлагают ввести область образования соединения Ni_3Fe и его твердых р-ров. К. Кранчевич

63052. **Исследование системы цирконий — тантал. Емельянов В. С., Годин Ю. Г., Евстюхин А. И.**, Атомн. энергия, 1957, 2, № 1, 42—47

Система Zr—Ta исследована во всем интервале конц-ий методами металлографии, термич. анализа, измерения твердости и электросопротивления, а также при помощи рентгеновского фазового анализа. Построена полная диаграмма состояния эвтектич. типа с ограниченной растворимостью. Микроскопич. исследование показало наличие значительной области твердых р-ров Ta в Zr, эвтектики и области твердых р-ров Zr в Ta. Закалку доэвтектич. сплавов с т-ры плавления эвтектики провести не удалось и максим. растворимость Ta в β-Zr определена равной 16 ат. % путем экстраполяции данных от 790 до 1425° по ур-нию Шредера. Растворимость Ta в α-Zr при 790° < 0,22 ат. %. Максим. растворимость Zr в Ta при 1585° определена металлографически равной 17 ат. %. Эвтектика лежит

при 1585° и 34 ат. % Ta. При 790° и 7 ат. % Ta происходит эвтектоидное превращение твердого р-ра на основе β-Zr. А. Грановская

63053. Равновесие кварц — коэзит при высоких температурах и давлениях. Мак Доналд (Quartz — coesite stability relations at high temperatures and pressures. MacDonald Gordon J. F.), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 12, 713—721 (англ.)

Исследовано равновесие между кварцем (I) и коэзитом (II), который представляет собой новую полиморфную модификацию SiO_2, не найденную в природе и полученную Коэсом (РЖХим, 1955, 13763) под давл. ~ 35 000 *бар* при 500—800°. Плотность II 3,01; коэф. преломления 1,60. Высокие давления получались путем сжатия маленького образца кремневой к-ты $SiO_2 \cdot nH_2O$ между двумя пуансонами диам. 6,3 *мм*. Образец отделялся от торцов пуансонов тонкой фольгой из сплава Pt с 10% Rh. После приложения давления порошкообразный образец превращался в таблетку толщиной 0,13 *мм* в центре. Измерения проведены при 400—600° и давл. до 30 000 *бар*. После приложения т-ры и давления и выдержки от 1 до 24 час. образец закаливался быстрым охлаждением и снятием давления и исследовался рентгеновским и оптич. методами, которые позволяли обнаружить малые кол-ва II в I. Найдена линия равновесия между I и II, представляющая собой прямую $P = 22,5\ (\pm 8)\ T + 9500\ (\pm 4000)$, где P в *бар*, T в °C. Изменение объема при переходе I—II $\Delta V = -2,71 \pm 0,1$ *см³/моль*; изменение энтропии $\Delta S = -1,4 \pm 0,6$ энтр. ед.; теплота перехода при 25° и 1 *бар* $\Delta H_f = -225 \pm 150$ *кал/моль*. Из известного распределения т-р и давлений в земной коре автор делает вывод, что переход I в II происходит на глубине между 60 и 100 *км*. Рассмотрена устойчивость оливина и пироксена в земной коре. А. Лихтер

63054. Реакции пятиокисей группы Vb с щелочными окислами и карбонатами. III. Термическая и рентгенофазовая диаграммы системы K_2O или K_2CO_3 с Ta_2O_5. Рейсман, Холцберг, Беркенблит, Берри (Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. III. Thermal and X-ray phase diagrams of the system K_2O or K_2CO_3 with TaO_5. Reisman Arnold, Holtzberg Frederic, Berkenblit Melvin, Berry Margaret), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4514—4520 (англ.)

Исследована фазовая диаграмма системы K_2O (I) — Ta_2O_5 (II). Обнаружены соединения $K_2O \cdot 5Ta_2O_5$ (III), т. пл. 1645°, $K_2O \cdot 2Ta_2O_5$ (IV), т. пл. 1520°, и $K_2O \cdot Ta_2O_5$ (V), т. пл. 1370°, плавящиеся инконгруэнтно, и $3K_2O \cdot Ta_2O_5$, плавящееся конгруэнтно при 1330°. Плотность V 6,96 *г/см³*. Установлено наличие двух полиморфных модификаций II. Низкотемпературная β-модификация плавится при 1785 ± 30°, плотность 8,18 *г/см³*. При 1360±5° β-II → α-II; α-II плавится при 1872 ± 10°, плотность 8,37 *г/см³*. На кривых охлаждения в поле V имеет экзотермич. эффект при 1123° для всех составов в интервале 51—67 мол. % I. Собственно V не дает подобного эффекта, природа которого не выяснена. Часть II см. РЖХим, 1957, 33912. Л. Р.

63055. Необратимо-взаимная сингулярная система с расслоением из хлоридов и нитратов серебра и натрия. Захарченко М. А., Бергман А. Г., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, **27 (41)**, 3—17

Исследование взаимной системы Na, Ag‖Cl, NO_3 показало, что р-ция протекает необратимо в сторону образования AgCl, практически нерастворимого в расплаве $NaNO_3$. Расплавленные соли образуют 2 несмешивающиеся слоя. Область расслаивания занимает 57% площади квадрата. Поверхность кристаллизации системы обладает весьма сложным рельефом и состоит из 5 полей: $AgNO_3$, $NaNO_3$, AgCl, соединения $AgNO_3 \cdot AgCl$ и непрерывных твердых р-ров (Ag, Na) Cl. В системе определены нонвариантные точки: переходная 190° и 25% AgCl, 70% $AgNO_3$, 5% $NaNO_3$ и эвтектич. 174° и 18% AgCl, 80,5% $AgNO_3$, 1,5% $NaNO_3$. Приведена проекция линий совместной кристаллизации и области расслоения на боковую сторону $NaNO_3$—NaCl. Н. Домбровская

63056. Межфазное натяжение и склонность к комплексообразованию хлоридов и нитратов металлов. Образование автокомплексов и изменение характера ионизации в растворах солей. Кази (Interfacial tension and complexing tendency of metal chlorides and nitrates. Autocomplex formation and ionisation changes in salt solutions. Kazi Hemlata), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 513—518 (англ.)

Изучено комплексообразование в водн. смесях хлоридов Pb, Be, Li, K, Na, NH_4, Th, Zn, Cu, Ba, Sr, Hg, Cd, Mg, Co, Ni, а также нитратов Ag, Li, K, Na, NH_4, Zn, Al, Cr, Ce, Cd, Ba, Pb, Th и Be методом измерения поверхностного натяжения (σ) при различных конц-иях (*c*) компонентов на границе раздела фаз с *н*-бутил- или изоамилацетатом. Способность к комплексообразованию рассматривается в зависимости от поляризуемости и поляризующего действия ионов. Наличие пиков на кривых σ—*c* в р-рах хлоридов Co и Ni объясняется образованием автокомплексов. Возможная схема ионизации, построенная на основании кривых σ—*c* галогенидов Pb, Hg, Zn и др. в крайне разб. р-рах, $MX^+ + X^- \rightleftarrows MX_2 \rightleftarrows M^{2+} + 2X^-$. С повышением конц-ии появляются ионы MX_4^{2-} и MX_3^-. Н. Евсеева

63057. Роль напряжения сдвига и давления в процессе дифференциации минералов на примере некоторых реакций в системе $MgO—SiO_2—H_2O$. Беннингтон (Role of shearing stress and pressure in differentiation as illustrated by some mineral reactions in the system $MgO—SiO_2—H_2O$. Bennington Kenneth O.), J. Geol., 1956, **64**, № 6, 558—577 (англ.)

Для проверки предложенного механизма образования некоторых ультраосновных и сопутствующих им пород исследована термодинамика р-ций в системе $MgO—SiO_2—H_2O$ с участием серпентина (I), талька (II), брусита (III), энстатита, форстерита, кварца, периклаза и парообразной воды при т-рах до 600° и давл. до 2000 *б*. Приведены кривые равновесия с указанием *P—T*-области устойчивости отдельных минералов. Для определения теплот образования измерены теплоты растворения минералов и составляющих их окислов в смесях плавиковой и соляной к-т. Из полученных эксперим. данных вычислена теплота образования из окислов (в *ккал/моль*): для I (−39,5 ± 0,36), II (−35,53 ± 0,36) и III (−9,08 ± 0,13). Результаты подробно рассмотрены с петрологич. точки зрения. Указаны характерные хим. процессы для области высоких давлений и больших напряжений при сдвиге, а также для области низких давлений. Библ. 46 назв. Ю. Варшавский

63058. Изотермы растворимости взаимно-четверной системы KCl + NaJ ⇄ NaCl + KJ и H_2O при 0°, 25, 50°Ц. Словинская В. М., Мукимов С. М., Докл. АН УзССР, 1956, № 11, 35—40 (рез. узб.)

Изучены растворимость солей, вязкость и уд. вес насыщ. р-ров в системах NaCl (I) — KCl (II) — H_2O (III), I — NaJ (IV) — III при 0°—75° и во взаимной четверной водн. системе II + IV ⇄ I + KJ (V) + III при 0°, 25 и 50°. В системе I—IV—III существуют ограниченные твердые р-ры. В тройных водн. системах максимум на кривых вязкости соответствует составу эвтонич. точки. Для четверной водн. системы получено четыре поля кристаллизации, две тройные

точки при 0° и 25° и одна четверная точка при 50°, которой соответствует р-р, насыщ. солями **V, II, I** и **IV**. С. Беруль

63059. **Изучение осаждения гидроокиси алюминия. Гупта, Гхош** (Studies in the precipitation of hydrous aluminium oxide. Gupta Sita Ram, Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 3, 160—166 (англ.)

63060. **Изучение фазового равновесия системы $NH_4NO_3+NaCl \rightleftarrows NaNO_3+NH_4Cl$. Шелудько М. К., Кулиш А Ф.**, Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-т, 1956, вып. 5, 201—213

Изучено фазовое равновесие водн. системы, указанной в заглавии, при 0°, 30, 40°. NaCl и NH_4NO_3 не могут кристаллизоваться совместно, $NaNO_3$ и NH_4Cl являются устойчивой парой солей. Построена диаграмма системы. С. Беруль

63061. **К изучению пятерной системы Ca^{2+}—NH_4^+—H^+—NO_3^-—PO_4^{3-}—H_2O. XVIII. Растворы, одновременно насыщенные при 25° монокальцийфосфатом и дикальцийфосфатом. Флатт, Брунисхольц, Фелль** (Contribution à l'étude du système quinaire Ca^{++} — NH_4^+ — H^+ — NO_3^- — PO_4^{---} — H_2O. XVIII. Les solutions simultanément saturées, à 25°, de phosphate monocalcique et de phosphate bicalcique. Flatt R., Brunisholz G., Fell M.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 4, 1130—1144 (франц.)

В пятерной системе Ca^{2+}, NH_4^+, $H^+ \| NO_3^-$, PO_4^{3-} + + H_2O изучена при 25° область р-ров, одновременно насыщенных $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (**I**) и $CaHPO_4$ (**II**). Установлены диаграмма растворимости для поверхности насыщения 2 солей **I** и **II** и линии одновременного насыщения солей: $I + II + Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $I + II + 5Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 10H_2O$; $I + II + Ca(NO_3)_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot 3H_2O$ и $I + II + NH_4NO_3$. Диаграмма использована для расчетов процесса приготовления монокальцийфосфата, исходя из фосфорита, азотной к-ты и NH_3. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 18522. Ю. Третьяков

63062. **О модифицировании сплавов эвтектического типа. Гречный Я. В.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 2, 391—395

Исследованы диаграммы кристаллизации сплавов камфора (**I**)-нафталин (**II**) и **I**-бензойная к-та (**III**); предсказана возможность видоизменения структуры эвтектич. колоний (РЖХим, 1957, 47353) путем изменения границ метастабильности жидкости. В качестве растворимых в жидкости модификаторов применены пальмитиновая и стеариновая к-ты, которые в кол-ве 0,2—0,5% резко уменьшают скорость образования зародышей **I**, но мало влияют на скорость образования зародышей **II** и **III**. С целью расширения границ метастабильности жидкости применены тонкоизмельченные кристаллики слюды (мусковита — поперечник частиц < 0.0002 *мм*), которые оказались активными затравками для **II** и **III** и неактивными для **I**. Одновременное введение в сплавы **I-II** и **I-III** пальмитиновой к-ты и мусковита приводит к превращению монокристальной фазы эвтектич. колонии (**II** или **III**) в диспергированную и диспергированной (**I**) — в монокристальную. Ю. Третьяков

63063. **Исследование сокристаллизации в системах, включающих ртутьорганические соединения. Нефедов В. Д., Кацапов В. И.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2771—2774

Изучена изоморфная и изодиморфная сокристаллизация в системах C_2H_5HgBr — *н*-C_3H_7HgBr — спирт, C_2H_5HgBr — *н*-C_4H_9HgBr — спирт и C_2H_5HgBr — $HgBr_2$— спирт. В качестве микрокомпонента служили меченые по ртути $HgBr_2$ и C_2H_5HgBr. Методика измерений была аналогична использованной ранее (РЖХим, 1955, 13604). Результаты исследования свидетельствуют о приложимости закона Хлопина к изученным системам, для которых определены средние значения констант фракционирования. Ю. Заверняев

63064. **Фазовые равновесия в системах жидкость — газ при высоких давлениях. Большаков П. Е., Липшиц Л. Р.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 18—27

Исследованы фазовые равновесия жидкость — газ в системах пропан (**I**) — водород (**II**), **I** — азот (**III**), **I** — окись углерода (**IV**), **I** — **II** — **IV** при —25°, 0° и +25° и давл. до 200 *ат*. Подробно описана установка. В системах **I** — **III** и **I** — **IV** наблюдались крит. явления. Растворимость **II**, **IV** и их смеси в жидком **I** мало зависит от т-ры. Растворимость **I** в сжатых **II**, **IV** и их смеси (1 : 1) сильно зависит от т-ры. С. Бык

63065. **Фазовые равновесия в системе этилен — четыреххлористый углерод. Ефремова Г. Д., Леонтьева Г. Г.**, Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 5—12

Исследованы фазовые равновесия в системе C_2H_4—CCl_4 при 0,5—150°. В системе наблюдались крит. явления; приведены параметры крит. состояний. Описана установка для определения равновесий в системах жидкость — газ. С. Бык

63066. **Теплопроводность жидких бинарных растворов. Цедерберг Н. В.**, Теплоэнергетика, 1956, № 9, 42—48

По методу нагретой проволоки (РЖХим, 1957, 7495) определен коэф. теплопроводности λ водн. р-ров этилового спирта объемных конц-ий 25—98% от т-ры замерзания до 60°. Расхождение между эксперим. значениями λ и рассчитанными по эмпирич. ф-ле (РЖХим, 1956, 9337) < 4,8%. Внесены уточнения в ф-лу Предводителева — Варгафтика. Правило аддитивности для подсчета λ применимо к р-рам, у которых молекулы обоих компонентов неполярны или в случае полярности одного из них с дипольным моментом $\mu < 1{,}55$ *D*. Увеличение μ ведет к увеличению отклонения рассчитанных λ от найденных экспериментально. Для р-ров, у которых оба компонента полярны, отклонения эксперим. значений λ от рассчитанных по правилу аддитивности достигают 28%. Н. Евсеева

63067. **Рентгенографическое исследование системы фенол — вода. Мохов Н. В., Кирш И. В.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1319—1323 (рез. англ.)

С целью обоснования предположения об отсутствии в двойных жидких системах при т-рах, близких к крит. т-ре растворения, мол. смешения рентгенографически исследована система C_6H_5OH—H_2O (**I**) при 73 и 127° и при мол. соотношении компонентов 1 : 8. Хорошее совмещение эксперим. кривых интенсивности (КИ) рассеянных рентгеновских лучей для системы **I** с расчетными КИ, полученными суммированием эксперим. КИ C_6H_5OH и H_2O с учетом конц-ии р-ра, и разрешение главных максимумов C_6H_5OH и H_2O, наряду с присутствием при 73° второго максимума H_2O, обусловленного четверной координацией ее молекул, подтверждает наличие в р-ре областей со структурами исходных компонентов как вблизи крит. т-ры растворения, так и выше нее (на 60°). Подобный вывод по системе **I** был сделан также ранее (РЖХим, 1957, 44157). Г. Бабкин

См. также: Фазовые переходы 62921, 62924, 62926, 62941, 62998. Термохимия 63813. Термодинамика: аморфных тел, жидкостей, газов и растворов 62868, 62975, 62993, 63693, 63697. Ур-ния состояния 62947. Равновесия 63177, 63228, 63287, 63291, 63745. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 62920, 62922, 62938, 62939, 62944; неорганич. 62937, 63746, 62958, 63276, 63184, 63282; органич. 62977, 62991, 62997, 63167, 63170, 63181. Приборы и методы 62844. Др. вопр. 63072, 63160.

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

63068. **Классические суммы состояний для теории переходного комплекса. Реакции, включающие атомы хлора. Пицер** (Classical partition functions for transition state theory. Chlorine atom reactions. Pitzer Kenneth S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1804—1807 (англ.)

При вычислении констант скоростей р-ций хлора с углеводородами классич. сумма состояний дает удовлетворительные результаты. Для р-ции $H_2 + Cl \rightarrow HCl + H$ необходим учет квантовых эффектов.

Е. Никитин

63069. **Теория опережающего комплекса в химической кинетике. I. О недостаточности современных теорий химической кинетики. II. Об энтропии активного состояния. Кобозев Н. И.**, Ж. физ. химии, 1954, 28, № 11, 2067—2080; № 12, 2234—2252

I. Критически разобрана теория активного комплекса Эйринга — Поляньи и теория многих степеней свободы Гиншельвуда — Касселя. Показано, что эти теории неспособны объяснить высокие предэкспоненциальные множители, т. е. высокие энтропии активации при мономолекулярных процессах, и что эти энтропии вообще не могут быть получены на основе толкования активных комплексов как обычных молекул.

Резюме автора

II. Автор делает попытку дальнейшего развития учения о хим. кинетике путем создания новых представлений о природе активного комплекса. По мнению автора, важнейшей величиной, однозначно определяющей переходное состояние в элементарной хим. р-ции, является его «временная длина» τ (продолжительность жизни), вычисляемая при помощи соотношения неопределенности. Для обозначения переходного состояния вводится термин «опережающий комплекс» (ОК), который, по мнению автора, лучше отражает сущность процесса активирования, выражающегося в росте величины τ в переходном состоянии по сравнению с исходным. Получено выражение для константы скорости хим. р-ций, которое отличается от соответствующего ур-ния Эйринга наличием дополнительного множителя exp. $(\Delta S_\tau/R)$ — фактора опережения (по терминологии автора), учитывающего энтропию опережения ΔS_τ, и другим выражением для частотного фактора. Автор приходит к заключению, что при помощи теории ОК можно объяснить различные случаи кинетики моно- и бимолекулярных р-ций, отличающихся различным порядком величин предэкспоненциального множителя в ур-нии для константы скорости.

Н. Хомутов

63070. **Влияние магнитного поля на ход химических реакций. Деле** (L'influence du champ magnétique sur le cours des réactions chimiques. Delhez Robert), Rev. questions scient., 1957, **18**, avr., 176—194 (франц.)

Обзор. Библ. 10 назв.

Х. Б.

63071. **Изучение неравновесных кинетических процессов. I. Релаксация системы гармонических осцилляторов. Монтролл, Шулер** (Studies in nonequilibrium rate processes. I. The relaxation of a system of harmonic oscillators. Montroll Elliott W., Shuler Kurt E.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 454—464 (англ.)

Исследована функция распределения системы гармонич. осцилляторов, помещенных в тепловой резервуар, в зависимости от времени. Точное решение получено для первоначального распределения типа Больцмана, Пуассона и δ-функции. Предполагались переходы только на соседний уровень с вероятностью $P_{n,n+1} = \text{const}\ (n + 1)$. Вычислена релаксация средней энергии и дисперсии.

Е. Никитин

63072. **Применение дифференциального термического анализа к изучению кинетики реакций. Борхардт, Даниэлс** (The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. Borchardt Hans J., Daniels Farrington), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 41—46 (англ.)

Описан метод изучения кинетики экзотермич. гомог. жидкофазных р-ций при помощи дифференциального термич. анализа. Две ячейки с хорошим перемешиванием, одна с р-рителем, другая с р-ром реагентов, помещаются в термостат при т-ре, при которой р-ция практически не идет, и т-ра термостата постепенно повышается, пока р-ция не дойдет до конца. Записывается возникающая за счет теплового эффекта р-ции разность т-р ΔT в ячейках при помощи высокочувствительной дифференциальной термопары. Для р-ции порядка x константа скорости $k = (KAV/n_0)^{x-1}(C_p d\Delta T/dt + K\Delta T)/[K(A - a) - C_p\Delta T]^x$, где K — коэф. теплопередачи от термостата к ячейке, C_p — теплоемкость р-ра (предполагается, что р-р разбавленный и K и C_p для р-ра и чистого р-рителя совпадают), V — объем ячейки, n_0 — взятое число молей реагентов, $A = \int_0^\infty \Delta T dt$, $a = \int_0^T \times \Delta T dt$ (T — т-ра, при которой определяется k). Одновременно определяется тепловой эффект р-ции $\Delta H = KA$. Найденные описанным методом k равны для распада хлористого бензолдиазония $10^{16,3}\exp(-28\,300/RT)$, для р-ции N, N-диметиланилина с C_2H_5J $10^{5,12}\exp \times (-14\,000/RT)$, что хорошо согласуется с результатами, полученными хим. методами. Найденные тепловые эффекты р-ции соответственно равны —37,0 и —20,4 *ккал/моль*.

Д. Кнорре

63073. **Применение колориметрических и спектрофотометрических методов для исследования продуктов реакции. Токштейн** (Použití kolorimetrických a spektrofotometrických method při studiu reakčních produktů. Tockstein Antonín. Chem průmysl, 1957, **7**, № 3, Příloha 1, 12 s., il.) (чешск.)

Обзор. Библ. 19 назв.

63074. **Кинетика реакции атомов азота, сопровождающихся рекомбинацией атомов. Форст, Эванс, Винклер** (The kinetics of nitrogen atom reactions accompanied by catalyzed recombination of atoms. Forst W., Evans H. G. V., Winkler C. A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 320—325 (англ.)

Теоретические рассуждения указывают, что температурная зависимость предельного выхода HCN при р-ции активного азота с молекулами органич. в-в может быть объяснена в предположении, что образование HCN сопровождается рекомбинацией атомов N, катализированной реагирующим в-вом.

Резюме авторов

63075. **Эмиссия и двойная рекомбинация в броме. Палмер** (Emission and two-body recombination in bromine. Palmer Howard B.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 648—654 (англ.)

Исследован спектр испускания при рекомбинации атомов Br, возникающих при диссоциации Br_2 в ударной волне в смеси $Br_2 : Ar = 10 : 1$. Непрерывный спектр испускания имеет следующие характеристики: 1) 2000° K, 2 *атм*, максимум при 6100 и 5650 A и отсутствие испускания при $\lambda < 5200$ A. 2) 2500° K, 2 *атм*, очень интенсивный максимум при 6100—6300 и 5300—5600 A и широкий максимум средней интенсивности

при 4600—4700 А; при $\lambda < 4300$ А слабое свечение. Полосатый спектр не наблюдался. На основании изучения спектра сделан вывод, что вероятность рекомбинации с излучением на стенках очень мала. Эмиссия обусловлена двойной рекомбинацией в объеме. Рассмотрены уровни, между которыми происходят переходы с излучением. Максимумы и интенсивности возникают в силу принципа Франка — Кондона и теплового распределения сталкивающихся атомов. Вычислены и определены экспериментально энергии активации р-ций рекомбинаций. Активационный барьер при рекомбинации с излучением обусловлен принципом Франка — Кондона и составляет в данном случае 1000—10 000 *см*$^{-1}$ для различных длин волн. Вычисленные и измеренные энергии активации совпадают.
Е. Никитин

63076. **Кинетика реакции между фтором и пентафторйодидом, приводящей к образованию гептафторйодида. Фишер, Штойненберг** (The kinetics of the reaction of fluorine with iodine pentafluoride to form iodine heptafluoride. Fischer Jack, Steunenberg Robert K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1876—1878 (англ.)

При 55,6—95° манометрически изучена кинетика р-ции $F_2 + JF_5 \rightarrow JF_7$ (1) в никелевом реакционном сосуде. JF_5 был синтезирован путем обработки J_2 соответствующим кол-вом F_2 при 0° (Ruff O., Braida A., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, **220**, 43). Скорость р-ции (1) следует ур-нию: $d[F_2]dt = k[JF_5][F_2]$. Энергия активации равна 14 *ккал/моль*. Изменение диаметра реакционного сосуда или заполнение его насадкой из никелевой проволоки не влияет на скорость р-ции.
Г. Королев

63077. **Крекинг метана в трубчатом реакторе. I. Влияние изменения отношения поверхности к объему. Жермен, Ванискотт** (Craquage du méthane dans un réacteur tubulaire. I. Effet du rapport surface/volume. Germain J. E., Vaniscotte C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 692—695 (франц.)

Крекинг CH_4 изучался в цилиндрич. кварцевом сосуде при 1000° и атмосферном давлении. Увеличение s/v от 2,8 до 25,3 *см*$^{-1}$ уменьшает период индукции распада, увеличивает скорость р-ции и несколько уменьшает степень превращения. Константа скорости р-ции 1-го порядка изменяется с изменением времени контакта. Газовые продукты анализировались хроматографически (РЖХим, 1954, 18572, 18574, 46786). C_2H_6 и C_2H_2 являются промежуточными продуктами крекинга. Добавки C_2H_6 и CH_4 уничтожают период индукции.
С. Поляк

63078. **Окисление метана атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона. Клейменов Н. А., Антонова И. Н., Маркевич А. М., Налбандян А. Б.** (Oxydation du méthane par des atomes d'oxygène provenant de la dissociation thermique de l'ozone. Kleimenov N. A., Antonova I. N., Markevitch A. M., Nalbadian A. B.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 4, 321—323 (франц.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 11220.

63079. **Гетерогенная реакция между муравьиной кислотой и двуокисью азота. Поллард, Холбрук** (The hetarogeneous reaction between formic acid and nitrogen dioxide. Pollard F. H., Holbrook K. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 468—475 (англ.)

Скорость р-ции (СР) между HCOOH и NO_2 при 198—247°, измерявшаяся по увеличению давления ΔP и по расходу NO_2, описывается ур-нием 2-го порядка с константой $k_1 = 10^{[illegible],78}$ exp $[-16,27/RT]$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Увеличение отношения поверхности реакционного сосуда к объему увеличивает СР, что указывает на гетерог. характер р-ции. Продуктами р-ции являются CO_2, NO и H_2O. Добавки H_2O незначительно уменьшают, а добавки NO_2 увеличивают начальную СР. Сильное ускоряющее действие оказывает NO; в ее присутствии выполняется соотношение $d\,\Delta P/dt = -d[NO]/dt = K_1[HCOOH]\,[NO_2] = K'[HCOOH][NO_2]\,[NO]$. Авторы предлагают механизм р-ции, первой (и определяющей) стадией которого является образование комплекса $[HCOOH]\,[NO_2]$, происходящее на поверхности сосуда. Автокаталитич. действие NO авторы объясняют образованием и последующими р-циями N_2O_3. Установлен также гетерог. характер р-ции между метилформиатом и NO_2.
З. Майзус

63080. **Реакции обмена между хлоридами четырех- и двухвалентного олова в абсолютном метаноле. Мейер, Мельник** (The exchange reaction between tin (4) chloride and tin (2) chloride in absolute methanol. Meyer E. Gerald, Melnick Mitchell A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 3, 367—369 (англ.)

Исследована кинетика р-ции изотопного обмена между $Sn^{121}Cl_4$ и $SnCl_2$ в абс. CH_3OH при 33—47°. Суммарная скорость R р-ции обмена выражается ур-нием $R = 5{,}5 \cdot 10$ exp $(-20\,900/RT)$ $(SnCl_2)$ $(SnCl_4)$ *моль* · *л*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. См. также J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4950.
В. Маркович

63081. **Замечание по поводу систем Fe^{2+}, Fe^{3+}, $(COOH)_2$, Cl. Абель** (Notiz zum System Ferro-, Ferriion, Oxalsäure, Chlor. Abel E.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 2, 202—205 (нем.)

Ускорение обмена между Cl и $(COOH)_2$ в присутствии ионов Fe^{2+} объясняется индукционным эффектом.
Резюме автора

63082. **Обмен изотопом O^{18} между серной кислотой и водой. Хоринг, Кеннеди** (The exchange of oxygen between sulfuric acid and water. Hoering Thomas C., Kennedy Joseph W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 56—60 (англ.)

При 10—100° масс-спектрометрически изучена кинетика обмена $H_2SO_4 + H_2O^{18} = H_2SO_3O^{18} + H_2O$. При конц-иях < 10 *M* H_2SO_4 отделялась от H_2O путем осаждения в виде $BaSO_4$, кислород которого затем переводился в смесь CO и CO_2 нагреванием до 1100° в присутствии троекратного избытка угля. Поскольку было обнаружено, что при электролизе р-ров $[H_2SO_4] > 10$ *M* разлагается только H_2O, изотопному анализу в этом случае подвергался электролитич. O_2. Скорость обмена (w) пропорциональна $[H^+]$ и $[HSO_4^-]$. При 100° и $1\ M < [H_2SO_4] < 4\ M$ $w \approx a^{0,72}$, где a — активность H_2SO_4, при 25° и $3\ M < [H_2SO_4] < 1\ M$ $w \approx a^{[illegible]}$. Измерена растворимость $(CH_3)_2SO_4$ в р-рах 1—5 *M* H_2SO_4 при комнатной т-ре и полученные результаты использованы для приближенного вычисления коэф. активности недиссоциированной H_2SO_4 в этих р-рах. Показано, что w пропорциональна конц-ии недиссоциированной H_2SO_4 в р-ре. Энергия активации для $[H_2SO_4]$ 3,59 *M* при 60—100° равна 31 300 *кал/моль*, а для $[H_2SO_4]$ 13 *M* при 10—25° равна 20 400 *кал/моль*. Предполагается, что обмен включает следующие стадии $H^+ + HSO_4^- \rightleftarrows H_2SO_4$; $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_3$ (медленно).
Г. Королев

63083. **Окисление винной кислоты перманганатом. Бхале, Сант, Бафна** (Acid permanganate oxidation of tartaric acid. Bhale V. M., Sant P. G., Bafna S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 1, B45—B46 (англ.)

Наблюдался автокаталитич. характер окисления винной к-ты посредством $KMnO_4$ при 25° в среде H_2SO_4. Скорость р-ции увеличивается в присутствии $MgSO_4$ и уменьшается в присутствии KF. В конце процесса

скорость р-ции зависит от конц-ий винной к-ты, $KMnO_4$ и H_2SO_4. Эти результаты согласуются с данными, полученными ранее для лимонной к-ты (РЖХим, 1955, 9215), а также с предложенным в цитированной работе механизмом р-ции. З. Майзус

63084. **Кинетика реакции сероуглерода с едким натром. Вронский** (Kinetyka reakcii między ługiem sodowyn i dwusiarczkiem węgla. Wroński Mieczysław), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1956, Ser. 2, № 2, 107—120 (польск.; рез. русск., нем.)

При смешивании р-ра едкого натра с избытком CS_2 при постоянной конц-ии CS_2 скорость р-ции $CS_2 + 6OH^- = 2S^{2-} + CO_3^{2-} + 3H_2O$ пропорциональна конц-ии NaOH, однако константа скорости уменьшается при увеличении конц-ии электролитов. В предположении, что р-ция между CS_2 и сернистым натрием обратима, выведено ур-ние зависимости конц-ий Na_2S и Na_2CS_3 от продолжительности р-ции между NaOH и CS_2 при постоянной конц-ии CS_2. Резюме автора

63085. **Взаимодействие аминокислот с сероуглеродом. VI. Кинетика образования дитиокарбаминокарбоновых кислот. VII. Получение и некоторые физико-химические свойства солей дитиокарбаминокарбоновых кислот. Заградник** (Reakce aminokyselin se sirouhlíkem. VI. Kinetika tvorby kyselin dithiokarbaminokarbonových. VII. Příprava a některé fysikálně-chemické vlastnosti solí kyselin dithiokarbaminokarbonových. Zahradník Rudolf), Chem. listy, 1956, 50, № 12, 1885—1891; 1892—1898 (чешск.)

VI. Изучено взаимодействие CS_2 с аланином, треонином, пролином и оксипролином в среде щел. буферов при pH 7—9. Собственно взаимодействию аминокислоты и CS_2 предшествует состояние равновесия диссоциации между анионом и амфионом к-ты. Скорость р-ции практически не зависит от ионной силы р-ра и от характера буфера, но увеличивается с возрастающей конц-ией алкоголя или кетона в р-ре. Определены мономолекулярные и бимолекулярные константы р-ции, не зависящие от конц-ии водородных ионов.

VII. Описан простой и быстрый метод получения Ва-солей дитиокарбаминокарбоновых к-т. Были определены растворимость, проводимость и абсорбция в УФ-области у нескольких видов Ва-солей дитиокарбаминокарбоновых к-т. Их спектры поглощения сопоставляются со спектрами некоторых типичных соединений серы. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 44926. L. Matoušek

63086. **Кинетика присоединения брома к некоторым циклопропанам в водной уксусной кислоте. Тернбулл, Уоллис** (The kinetics of the addition of bromine to some cyclopropanes in aqueous acetic acid. Turnbull James H., Wallis Everett S.), J. Organ. Chem., 1956, 21, 663—666 (англ.)

Изучалась в водн. CH_3COOH при 0°, 24 и 40° кинетика присоединения Br_2 к замещ. циклопропанам, заместители: COOH (I); CH_2COOH (II); CH_2CH_2COOH (III); $(CH_2)_3COOH$ (IV); $(CH_2)_4COOH$ (V); $(CH_2)_3CH_3$ (VI). К **I** бром не присоединяется; в остальных случаях р-ция следует 2-му порядку, причем константа скорости повышается от **II** к **VI**. Энергия активации для всех р-ций равна $14{,}5 \pm 1$ *ккал/моль*. Энтропия активации (в энтр. ед.) для соединений **II—VI** равна соответственно —32,6; —26,6; —23,4; —21,8; —20,6. LiBr замедляет р-цию, по-видимому, из-за уменьшения конц-ии Br_2 ($Br_2 + Br^- \rightleftarrows Br_3^-$). Увеличение скорости от **II** к **VI** связано с уменьшением индукционного эффекта группы COOH в этом направлении. А. Шилов

63087. **Кинетика цветной реакции *l*-аскорбиновой кислоты в водном растворе. II. Авада, Мики** (動力學的に見たアスコルビン酸水溶液の着色反應. 第2報. 粟田悦郎, 三木知憲). 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1341—1343 (японск.; рез. англ.)

Спектроскопическим исследованием процесса окрашивания водн. р-ра аскорбиновой к-ты (конц-ия 50 *мг/см³*) при pH 2,0 и постоянном содержании O_2 при 45—100° установлено, что скорость окрашивания проходит через повторяющиеся максимумы и минимумы. Оптич. плотность р-ра постепенно повышается. Процесс окрашивания состоит из нескольких стадий, описывающих ф-лой скорости автокаталитич. р-ции окрашивания. Часть I см. РЖХим, 1957, 7530. Резюме авторов

63088. **Разложение концентрированной перекиси водорода. Уиттакер, Дру** (Decomposition study of concentrated hydrogen peroxide. Whittaker A. Greenville, Drew Charles M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 382—384 (англ.)

Термический распад 97,85%-ной H_2O_2 при 59,3—86,3° в тщательно промытых кварцевых сосудах следует нулевому порядку с энергией активации *E* 14,4 *ккал/моль* и предэкспоненциальным множителем $\sim 10^4$ *моль/л*. Малая величина *E* не согласуется ни с одним из возможных механизмов гомог. р-ции. Авторы считают, что распад H_2O_2 протекает преимущественно гетерог. путем при участии молекул H_2O_2, адсорбированных на кварце. З. Майзус

63089. **Реакции свободных радикалов в растворах. Термическое разложение триазенов в различных средах. Романов Л. М., Долгоплоск Б. А., Ерусалимский Б. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 703—705

При термич. распаде метилфенол-, этилфенил-, бензилфенил- и гексилфенилтриазенов в р-рах изопропилбензола (I) и стирола (II) конц-ии 1,3—25 мол. % при 100—130° константы скорости первого порядка (k_1) растут, а выходы продуктов R_1H (R_1—жирный радикал триазена) падают с увеличением конц-ии р-ра, что авторы объясняют цепным механизмом этой р-ции. В II скорость распада выше, чем в I (в 4 мол. %-ном р-ре I и II при 100° k_1 соответственно равны $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$). Миним. значения k_1, принятые авторами за константы мономолекулярного термич. распада указанных триазенов, получены исследованием кинетики распада в разб. р-рах I (1,3 мол. %), а также в присутствии ингибитора цепного распада — серы. Энергии активации равны 28—31 *ккал/моль*. Установлено, что α,α'-дифенил-β-пикрилгидразил ускоряет распад триазенов. Распад изопропилфенилтриазена ускоряется также, в отличие от остальных исследованных триазенов, добавками серы. Р. Милютинская

63090. **Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М.**, Успехи химии, 1957, 26, № 4, 416—458

Обзор. Библ. 129 назв.

63091. **Окисление парафина, инициированное двуокисью азота. Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 274—293

Применение метода газового инициирования цепных жидкофазных р-ций (РЖХим, 1956, 50223) сильно снижает период индукции окисления парафина (τ). При 127° в отсутствие инициатора τ = 366 час., а при 30-минутном инициировании воздухом, содержащим 0,35% NO_2, τ = 10 час. Большие добавки NO_2 оказывают отрицательное действие, снижая максим. выходы к-т (МВК); при непрерывной подаче NO_2 к-ты не образуются. Повышение т-ры во время инициирования

с последующим снижением до 127° повышает скорость окисления и увеличивает МВК. Вода, образующаяся при р-ции, уменьшает МВК и увеличивает τ. Э. Б.

63092. **Применение химического сдвига в ядерном магнитном резонансе к изучению кинетики гидролиза уксусного ангидрида. Бхар, Фошлинг** (Chemical shift in nucalear magnetic resonance phenomenon applied to study the kinetics of the hydrolysis of acetic anhydride. Bhar B. N., Forsling W.), Arkiv fys., 1957, 11, № 5, 405—415 (англ.)

Кинетика гидролиза уксусного ангидрида водой исследована по изменению хим. сдвига ядерного магнитного резонанса. При 27° константа скорости 1-го порядка равна $6 \cdot 10^{-5}$ $сек^{-1}$. В начальной стадии р-ции результаты согласуются с данными, полученными алкалиметрич. титрованием CH_3COOH после взаимодействия реакционной смеси с водн. анилином; в дальнейшем оба метода дают расходящиеся результаты. Х. Багдасарьян

63093. **Кинетика гидролиза нитридотрисульфонат-ионов. Зель, Дегенер, Керер** (Die Kinetik der Hydrolyse des Nitridotrisulfonat-ions. Seel F., Degener E., Kehrer K.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 1-2, 103—112 (нем.)

Кинетика гидролиза нитридотрисульфонат-ионов $N(SO_3)^{3-}$, протекающего по ур-нию $N(SO_3)^{3-} + H_2O + A^- \rightarrow NH(SO_3)_3^{2-} + SO_4^{2-} \pm AH$ (где $A^- = C_2H_3O_2^-$, NC_5H_5 и SO_3^{2-}), изучалась в различных буферных р-рах при ионной силе 0,0107—0,0548, pH 5—7 и т-ре 15—40°. Энергия активации р-ции 19,8 *ккал/моль*, энтропия активации 28,5 *кал/град*, заряд активного комплекса равен 2 (вычислено при помощи ур-ния Дебая — Гюккеля). Скорость р-ции описывается ур-нием $-d[N(SO_3)^{3-}]/dt = k_0 \{N(SO_3)^{3-}\}\{+H\} / f^*$, где [ ] — конц-ии, { } — активности, f^* — коэф. активности переходного комплекса. Большая скорость гидролиза в небуферных р-рах объясняется автокаталитич. действием образующегося H^+. Авторы считают, что скорость р-ции лимитируется скоростью образования или распада иона $HN(SO_3)_3^{2-}$. А. Ревзин

63094. **Деалкилирование алкилароматических соединений. I. Кинетика и механизм распада толуола в присутствии водорода. Силсби, Сойер** (The dealkylation of alkyl aromatic hydrocarbons. I. The kinetics and mechanism of toluene decomposition in the presence of hydrogen. Silsby R. I., Sawyer E. W.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 8, 347—356 (англ.)

Изучалась кинетика термич. распада толуола и *о*- и *п*-ксилола при 500—600° (250 *атм*) и 700—950° (при атмосферном давлении). В присутствии избытка H_2 продуктами р-ции являются C_6H_6 и CH_4, а также небольшие кол-ва побочных соединений. Р-ция следует 1-му порядку по толуолу и порядку $^1/_2$ по H_2. Добавки NO и C_3H_6 не влияют на скорость р-ции. Константа скорости распада толуола $k = 8 \cdot 10^9 \exp(-47\,900/RT)$ $(моль/л)^{-1/2}$ $сек^{-1}$. Авторы предлагают возможную схему распада: $H_2 \rightleftarrows H\cdot + H\cdot$; $C_6H_5CH_3 + H\cdot \rightarrow C_6H_5\cdot + CH_4$; $C_6H_5\cdot + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H\cdot$. А. Шилов

63095. **Кинетика каталитического хлорирования уксусного ангидрида. Лепаж, Юнгерс** (La cinétique de la chloration catalytique de l'anhydride acétique. Lepage Jean, Jungers Joseph-Charles), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 15, 2056—2058 (франц.)

Хлорирование уксусного ангидрида под действием Cl_2 в присутствии катализаторов J_2, $SnCl_4$ и $FeCl_3$ протекает как р-ция 1-го порядка относительно катализатора и нулевого порядка относительно Cl_2. Х. Багдасарьян

63096. **Скорость восстановления некоторых нитросоединений и родственных им соединений при помощи хлористого титана. Имото, Хигаса, Мотояма** (三鹽化チタンによる種々のニトロ化合物および類緣化合物の還元反應速度について．井本英二，日笠明，本山良三）．工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 92—94 (японск.)

Определена константа скорости и энергия активации р-ции восстановления $C_6H_5NO_2$, 1- и 2-нитронафталина, нитрометана, триметилолнитрометана, 9-нитроантрацена и циклогексаноноксима с помощью 0,1 н. $TiCl_3$ по известной методике (J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, 55, 384—386). Не установлено зависимости между скоростью восстановления и потенциалом полуволны. Обсужден механизм р-ций.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 21, 15185. Katsuya Inouye

63097. **Кинетика и механизм реакций бензойной кислоты с замещенными дифенилдиазометанами в толуоле. Ханкок, Гилби, Уэстморленд** (The kinetics and mechanism of the reaction of benzoic acid and substituted diphenyldiazomethanes in toluene. Hancock C. Kinney, Gilby Ralph F., Jr, Westmoreland John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1917—1920 (англ.)

Константа скорости k_2 р-ции бензойной к-ты с дифенилдиазометанами в р-ре толуола при 25° равна (*л/моль сек*) для: дифенилдиазометана 0,649, 4,4'-диметокси- 10,06, 4-метокси-2,65, 4,4'-диметил- 2,48, 4-метил- 1,27, 4-хлор- 0,314, 4-бром- 0,289, 4,4'-дихлор- 0,155, 4,4'-дибром- 0,132, 3-нитро-4'-метил- 0,119, 3-нитро-0,0601, 3,3'-динитрофенилдиазометана 0,00375. Р-ция подчиняется ур-нию Гамметта, $\rho = -1{,}57$. Величина σ *п*-OCH_3 равна —0,361. Г. Королев

63098. **Теория пламени и технология сгорания. Марбл** (Flame theory and combustion technology. Marble Frank E.), J. Aeronaut. Sci., 1956, 23, № 5, 462—468 (англ.)

Обзор. Библ. 22 назв.

63099. **О существовании стационарной детонации, поддерживаемой одной химической реакцией. Вуд, Керквуд** (On the existence of steady-state detonations supported by a single chemical reaction. Wood W. W., Kirkwood J. G.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1276—1277 (англ.)

Приводятся соображения, указывающие на асимптотич. приближение к равновесному составу в стационарной детонационной волне. Теории Зельдовича и Неймана не описывают этого асимптотич. состояния и приводят к группе решений, одно из которых соответствует конечному равновесному состоянию в точке Чепмена-Жуге. А. Соколик

63100. **Влияние света ртутной дуги на излучение пламени. Кишко С. М.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, 12, 59—63

См. РЖХим, 1956, 38679.

63101. **Методы изучения кинетики реакций в пламенах. Ван-Тиггелен** (Méthode d'étude cinétique de la réaction dans les flammes. Van Tiggelen A.), Génie chim., 1957, 77, № 4, 102—105 (франц.; рез. исп., англ.)

63102. **Спектроскопическое изучение пламен и взрывов смеси пентаборан-воздух. Берл, Гейхарт, Олсен, Бройда, Шулер** (Spectroscopic observations on pentaborane-air flames and explosions. Berl W. C., Gayhart E. L., Olsen H. L., Broida H. P., Shuler K. E.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 797 (англ.)

Спектры смесей B_5H_9-воздух сняты в области 2200—8500 А с помощью светосильного спектрографа. Исследовались диффузионные пламена в воздухе над пористым металлич. диском, через которые проходила смесь $B_5H_9 - N_2$, и взрывы смеси B_5H_9-N_2-O_2, поджигаемой электрич. искрой. В обоих случаях обнаружены флуктуационные полосы борной к-ты (3850—6350 А),

принадлежащие B_2O_3 (РЖХим, 1956, 71121), и не обнаружено полос BH, BN или OH. В диффузионных пламенах найдены α-полосы BO (3370—6200 A), что, по мнению авторов, указывает на хемилюминесцентную природу свечения (т-ра ~500° K), в то время как излучение взрыва является, по-видимому, тепловым. Р. Васильев

63103. Горение смесей диборан-кислород вблизи второго взрывного предела. Рот, Бауэр (Combustion of diborane-oxygen mixtures at the second explosion limit. Roth Walter, Bauer Walter N.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New. York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 710—717 (англ.)

В эвакуированный пирексовый реакционный сосуд впускалась смесь $B_2H_6 + O_2$, сосуд погружался в масляный термостат и по манометрич. пику, сопровождавшемуся ярко-зеленым свечением, регистрировался взрыв. Положение 2-го взрывного предела (ВП) смещалось при изменении состояния поверхности реакционного сосуда и не зависело от его диаметра. Величина 3-го ВП сильно зависела от диаметра сосуда. При варьировании отношения числа молей $O_2 : B_2H_6$ в смеси от 1 до 4 наклон кривой $p = f(T)$, где p и T — давление и т-ра взрыва, увеличивается по мере приближения $O_2 : B_2H_6$ к единице, причем при $O_2 : B_2H_6 = 1$ кривая $p = f(T)$ становится почти вертикальной. Рентгенографически установлено, что белый осадок, образующийся при взрыве на стенках реактора, представляет собой H_3BO_3. Обсужден механизм горения B_2H_6 вблизи 2-го ВП, включающий равновесие $B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3$ в качестве начальной стадии превращения, и следующие р-ции разветвления цепей: $\dot{B}H_3 + O_2 = \dot{B}H_2OH + \dot{O}$; $O + B_2H_6 = \dot{B}H_2OH + BH_3$. Г. Королев

63104. Взрывное окисление диборана. Рот, Бауэр (The explosive oxidation of diborane. Roth Walter, Bauer Walter H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 5, 639—641 (англ.)

С помощью методики, описанной ранее (см. пред. реф.) изучено влияние добавок от 5 до 20% инертных газов и H_2 при окислении смеси $B_2H_6 + 3O_2$ вблизи второго взрывного предела по давлению. Обнаружено, что при добавлении до 10% Ar и H_2 к смеси при постоянном давлении (~23 *мм* рт. ст.) т-ра взрыва снижается на ~10°. При добавках свыше 10% т-ра взрыва вновь возрастает. Добавки N_2 и He в тех же условиях практически не влияли на т-ру взрыва. Результаты, полученные для N_2, He и Ar, находятся в хорошем согласии с вычислениями по теории соударений в предположении, что N_2, He и Ar участвуют в качестве третьей частицы в р-ции обрыва цепи. По мнению авторов, малые добавки H_2 ингибируют р-цию $BH_3 + B_2H_6 \rightarrow B_3H_7 + H_2$, что приводит к увеличению конц-ии радикалов BH_3, ведущих окислительные цепи, и тем самым к снижению т-ры взрыва. При увеличении конц-ии H_2 в окисляющейся смеси с р-цией $O + B_2H_6 \rightarrow BH_2OH + BH_3$ начинает конкурировать р-ция $O + H_2 \rightarrow OH + H$, приводящая практически к обрыву цепи, поскольку образовавшиеся H и OH далее заменяются малоактивными $HO_2 : OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$; $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$, что и обусловливает повышение т-ры взрыва при достаточно высоких конц-иях H_2 в окисляющейся смеси. Г. Королев

63105. Распространение пламен в смесях малоупотребительных горючих с кислородом. Ван-Вонтергем, Слотмакерс, Ван-Тиггелен (Flame propagation in mixtures of less usual fuels with oxygen. Van Wonterghem J., Slootmaekers P. J., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 9-10, 899—917 (англ.; рез. франц.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 54687), измерены т-ры и скорости распространения пламени в смесях $(C_2H_5)_2O$, C_2H_3Cl, H_2S и CS_2 с O_2, разбавленных разными кол-вами N_2, а также расстояние между зоной свечения и зоной оптич. неравномерности пламени, выражающейся в изменении показателя преломления. Кажущиеся энергии активации (*E кал/моль*, первая цифра) и средние мол. веса (*M*, вторая цифра) радикалов носителей цепей, рассчитанные при помощи соотношения, полученного ранее (РЖХим, 1955, 3466), равны соответственно для $(C_2H_5)_2O$ (38,5; 17), C_2H_3Cl (51; 32), H_2S (26; 43). По предположению авторов, носителями цепей в случае горения CH_3Cl являются радикалы OH и Cl, в случае CS_2—CS, SO, SO_2^*, O и S_2^* и в случае H_2S — SO, HS, OH, SO_2^* и S_2^*. При горении $(C_2H_5)_2O$ *E* и *M* практически не отличаются от *E* и *M* для обычных углеводородных пламен и носителем цепи в этом случае, как и для большого числа ранее исследованных пламен, по мнению авторов, является радикал OH. Малые добавки H_2 не влияют на скорость распространения пламени в смесях CS_2-O_2-N_2. Г. Королев

63106. Пламена распада гидразина при давлениях ниже атмосферного. Холл, Вульфхард (Hydrazine decomposition flames at subatmospheric pressures. Hall A. R., Wolfhard H. G.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 11, 1520—1525 (англ.)

Исходя из соотношения между скоростью горения в ламинарном пламени (СГ) и давлением $S_u \sim p^{1/2(n-2)}$ (Boys, Corner, Proc. Roy. Soc., 1947, **197**, 90), определен эффективный порядок р-ции распада N_2H_4 в пламенах при $p < 1$ *ата*. Исходя из незначительного изменения СГ при давл. 3—15 *см* рт. ст., авторы принимают $n = 2$. Измерения СГ жидкого N_2H_4 в трубке дало для давл. < 1 *атм* $n = 2/3$. Это расхождение объясняется усилением роли теплоотдачи стенки при понижении p. В спектрах пламен распада обнаружены полосы NH (3360 A), а в присутствии O_2 или NO — также полосы NH_2 и OH, что приводит к заключению о важной роли радикалов NH в реакционном механизме этих пламен. А. Соколик

63107. Горение субнитрида углерода C_4N_2 и химический метод получения длительных температур в пределах 5000—6000° K. Кершенбаум, Гросс (The combustion of carbon subnitride, C_4N_2 and a chemical method for the production of continuous temperatures in range of 5000—6000°K. Kirshenbaum A. D., Grosse A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 2020 (англ.)

Для дальнейшего повышения т-р пламени сверх достигнутой при сгорании дициана в O_2 (РЖХим, 1956, 39059) исследованы динитрилы ацетилендикарбоновых и полиацетилендикарбоновых к-т с общей структурной ф-лой $N{\equiv}C—(C{\equiv}C)—C{\equiv}N$. Субнитрид углерода C_4N_2 (светлая жидкость с т-рой пл. 20,5°, т. кип. 76,5°, d_4^{25} 0,9703) взрывается с образованием порошкообразного угля и N_2. При горении C_4N_2 в O_2 наблюдалось яркое белое пламя, похожее, но не идентичное с пламенем $(CN)_2—O_2$. При горении смеси (C_4N_2)-$2O_2$ образуются CO и N_2; смеси (C_4N_2)-2,4 O_2 дают CO, CO_2, N_2, NO_2, N_2O_3 и NO. А. Соколик

63108. О взрывах при соприкосновении огненно-жидких масс с водой. Ламбрехт (Über Explosionen beim Zusammentreffen von feuerflüssigen Massen mit Wasser. Lambrecht Günther), Giesserei, 1957, **44**, № 2, 57—58 (нем.)

Взрывные явления при соприкосновении расплавленного железа с водой могут быть обусловлены процессами двух типов: быстрым парообразованием и р-цией $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ с последующим взрывом смеси H_2 с воздухом. 1-й процесс превалирует при погружении влажных предметов в расплавленный металл, 2-й — при взрывах в открытом пространстве. А.С.

63109. От струи жидкости к газовому потоку. Мисс (From liquid stream to vapor trail. Miesse C. C.), Proc. Gas Dynam. Sympos. Aerothermochem., 1955. Evanston, Ill., 1956, 7—26 (англ.)

Краткий обзор работ по исследованию процессов распыла и горения жидкого топлива. Библ. 119 назв. В. Басевич

63110. Механизм реакции при детонации мощных взрывчатых веществ. Тейлор (The reaction mechanism in the detonation of solid high explosives. Taylor W.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 172—181. Discuss., 181, 212—226 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. А. Борисов

63111. Единственность максимума давления в общей теории составных зарядов. Капур (Uniqueness of maximum pressure in the general theory of composite charges. Kapur J. N.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A22**, № 4, 236—255 (англ.)

Путем распространения хунт-хиндсовской системы ур-ний внутренней баллистики на случай составного заряда, содержащего n компонент, доказана единственность максимума давления в пушке. Получена величина и точные условия достижения максим. давления на любой стадии горения заряда для последовательного и одновременного выгорания компонент. Частный случай ($n = 2$) разобран детально. А. Борисов

63112. Действие инертных примесей на детонацию желатинообразных взрывчатых веществ. Демпстер (The effect of inert components in the detonation of gelatinous explosives. Dempster P. B.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 196—202 (англ.)

К смеси нитроглицерина и нитроклетчатки (92 : 8) примешивались различные в-ва в порошках и определялась миним. конц-ия примесей, при которой стандартный инициатор давал детонацию с наивысшей скоростью. Исследовались влияние размера, плотности, и структуры частиц порошка, влияние диаметра заряда и чувствительность к удару. Максим. эффективность получена для частиц с плотностью $> 2{,}8$ *г/см³* и размером 0,5—10 μ. Автор считает, что ударная волна, ведущая детонацию, отражается в зону р-ции от частиц с плотностью, большей, чем плотность ВВ во фронте волны. Действие порошков на детонацию зависит от числа отражающих центров и от охлаждения реакционной зоны за счет поглощения энергии инертными частицами. А. Борисов

63113. Воспламенение ракетных порохов вынужденной конвекцией. Черчилл, Краггел, Брайер (Ignition of solid propellants by forced convection. Churchill S. W., Kruggel R. W., Brier J. C.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 4, 568—571 (англ.)

Определялась задержка воспламенения отдельных зерен ракетных порохов в потоке горячих газов при 578—1070° K и при Re потока 156—624. Газовые смеси состояли из $O_2 + N_2$ и $O_2 + CO_2$ в разных пропорциях. Цилиндрич. зерна пороха (нитроцеллюлоза (I), I + + нитроглицерин, I + динитротолуол) имели диам. ~3,5 *мм*. Для задержки воспламенения Θ получена зависимость $1/(\Theta \mathrm{Re}_n) = A \exp(-E/RT_g)$, где Re — число Рейнольдса для зерна, T_g — т-ра потока, $n = 0{,}75$, E 9930—8180 *кал/г моль*, A-5,44—1,70 сек.$^{-1}$ в зависимости от типа пороха и состава газа. Предполагается, что эту зависимость можно экстраполировать на более высокие т-ры. А. Гладков

63114. Горение и взрыв отдельных кристаллов. Эванс, Иоффе (The burning and explosion of single crystals. Evans B. L., Yoffe A. D.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A238**, № 1214, 325—333 (англ.)

Применение скоростной микрокиносъемки позволило изучить горение отдельных кристаллов ВВ. Опыты проводились с азидами Ag и Tl, гремучей ртутью и другими ВВ. Скорость горения (СГ) удается определить лишь у кристаллов без дефектов — кристаллы с дефектами при горении раскалываются и разлетаются. Отмечено увеличение СГ с увеличением размеров кристалла и повышением т-ры. Особенно резко меняется СГ азидов: очень тонкие иглы кристаллов (для $AgN_3 < 0{,}01$ *мм*) сгорают, более толстые — взрываются. Взрыву тонких игл азида предшествует плавление части кристалла. А. Гладков

63115. Влияние высокого давления на тепловой взрыв и разложение взрывчатых веществ, детонация отдельных кристаллов. Бауден, Эванс, Иоффе, Юилл (The influence of high pressure on thermal explosion and the decomposition and detonation of single crystal. Bowden F. P., Evans B. L., Yoffe A. D., Yuill A. M.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 182—187. Discuss. 212—226 (англ.)

Увеличение давления от 135 до 4300 *атм* повышает т-ру воспламенения циануртриазида от 191 до 207°, увеличение давления от 110 до 19 400 *атм* повышает т-ру воспламенения тэна от 176 до 208°. Авторы делают вывод о применимости данных по т-ре воспламенения и тепловому разложению ВВ, полученных при нормальных условиях, к условиям возбуждения взрыва ударом. См. также пред. реф. А. Гладков

63116. Детонация нитрометана. Нахмани, Манхеймер (Detonation of nitromethane. Nahmani G., Manheimer Y.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1074—1077 (англ.)

Методом Тейлора (Taylor J., Detonation in condensed explosives. New York, Oxford Univ. Press, 1952) определены характеристики детонации (Д) для нитрометана: скорость 6060 *м/сек*, давл. 89 000 *атм*, т-ра 4000°K, уд. объем 0,69 *см³/г*. Максим. измеренная скорость *Д* 6320 *м/сек*. Энергия активации *E*, вычисленная по теории (Eyring и др., Chem. Revs, 1949, **45**, 69) из соотношения между скоростями *Д* идеальной и при крит. диаметре, для заряда без оболочки равна 60—120 *ккал/моль*, чему соответствуют ширина зоны р-ции 0,3—0,6 *мм* и время р-ции $(0{,}6—1{,}0) \cdot 10^{-7}$ *сек*. Эта величина *E* значительно превосходит значения, полученные другими авторами. Применение теории Эйринга к зарядам с оболочкой и без нее дает несовместимые результаты. А. Соколик

63117. О некоторых свойствах детонации динитротолуола в цилиндрических зарядах. Медар (Sur quelques caractéristiques de la'détonation du dinitrotoluène en cartouches cylindriques. Médard Louis), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 16, 1036—1037 (франц.)

Скорость детонации цилиндрич. зарядов динитротолуола возрастает с увеличением плотности заряда, встремясь к одному и тому же пределу при достижении максим. плотности. Для зарядов диам. 60 и 100 *мм* скорость детонации (*м/сек*) равна соответственно 2600 и 3390 при плотности 0,95 *г/см³*, 5820 и 5810 при плотности 1,48. Л. Болховитинов

63118. К вопросу о механизме реакции восстановления двуокиси углерода углем. Петренко И. Г., В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 312—318

Более подробное изложение ранее опубликованной работы автора. См. РЖХим, 1956, 15640. А. Ш.

63119. Кинетика окисления абиетата бария кислородом. Павлюченко М. М., Акулович В. М. Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5 (1), 165—173

При 70—120° изучена кинетика окисления абиетата бария (I) кислородом. При 70—80° р-ция протекает с нарастанием скорости, проходящей через максимум;

при т-рах $> 90°$ скорость окисления I максимальна в начальный момент и слабо зависит от т-ры. Эксперим. данные укладываются в ур-ние $x_t = \alpha_0[1 - \exp(-kt^n)]$ (где n — кол-во прореагировавшего O_2). Дается объяснение дробного значения показателя n. Изменение характера кинетич. кривых с увеличением т-ры объясняется переходом р-ции из кинетич. области в промежуточную и диффузионную. Установлено, что окисление протекает с активированно адсорбированным кислородом; скорость р-ции не зависит от давления O_2. Уменьшение числа двойных связей в I вдвое после его окисления объясняется авторами участием этих связей в процессе окисления. Л. Березкина

63120. Каталитические превращения индивидуальных углеводородов и их естественных смесей (бензинов и лигроинов) под давлением водорода. Миначев Х. М., Кононов Н. Ф., Успехи химии, 1957, **26**, № 2, 176—211

Обзор новейших работ, относящихся к углеводородам, содержащим $\geqslant 5$ атомов С. Рассмотрены превращения индивидуальных углеводородов над окисно-металлич. и окисными катализаторами, влияние различных факторов на активность контактов, условия проведения каталитич. реформирования бензиновых и лигроиновых фракций нефти и промышленное осуществление этих процессов. Библ. 93 назв. С. Киперман

63121. Получение активных твердых тел термическим разложением. Часть IX. Прокаливание водной окиси железа и лепидокрокита. Гудман, Грегг (The preparation of active solids by thermal decomposition. Part IX. The calcination of hydrous ferric oxide and of lepidocrocite. Goodman J. F., Gregg S. J.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3612—3620 (англ.)

При нагревании при 25—1100° изучены содержание H_2O и других летучих продуктов, величины уд. поверхности (S) (по адсорбции N_2), плотности (погружением в H_2O или CCl_4) и объема пор, рентгенографич. и электрономикроскопич. структуры следующих в-в: водн. Fe_2O_3, содержащей 0,4—0,15% Cl^- (I); водн. Fe_2O_3, содержащей 0,15% SO_4^{2-} (II), лепидокрокита (γ-FeOOH) (III), содержащего дополнительное кол-во H_2O. С ростом т-ры происходит сильное уменьшение S. Небольшое увеличение S («активирование») происходит при обезгаживании I при комнатной т-ре и при обезгаживании III при 250° за счет удаления H_2O. При прокаливании II увеличения S не наблюдается, но при 700° увеличивается объем пор, одновременно с удалением из образца SO_3, по-видимому, за счет миграции вакансий SO_3 и соединения их в поры. По мнению авторов, при разложении III при т-рах ниже таммановской уменьшаются толщины, но не диаметры пластинчатых частиц III с относительно малыми изменениями структуры решетки. Вблизи таммановской т-ры ($\sim 600°$) начинается интенсивное спекание всех изученных в-в. При высоких т-рах во всех случаях рентгенографически обнаружена α-Fe_2O_3. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 11270. О. Крылов

63122. Кинетика термического разложения оксалата серебра. Сабо, Биро-Шугар (Kinetik der thermischen Zersetzung von Silberoxalat. Szabó Z. G., Biró-Sugár E.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 869—874 (нем.)

Скорость разложения чистого монодисперсного (диаметр частиц 600—800 A) $Ag_2C_2O_4$ при 135—149° измерялась в вакууме и атмосфере A_2, Ar, CO_2 и O_2 по давлению выделяющихся газов. Установлен цепной характер р-ции с разветвленными цепями. При более низких т-рах имеет место вырожденный, при более высоких — истинный взрыв. Присутствие H_2 и Ar значительно сокращает, присутствие CO_2 удлиняет период индукции. В атмосфере O_2 р-ция теряет автокаталитич. характер, по мнению авторов, вследствие уничтожения активных центров за счет взаимодействия выделяющегося Ag с O_2. Освещение препарата в момент его приготовления сокращает латентный период, увеличивая число начальных зародышей, но не сказывается на характере и степени разветвления цепей. В продуктах р-ции на разных стадиях процесса обнаружены только $Ag_2C_2O_4$ и металлич. Ag. Независимость скорости разложения от саморазогрева образца, от его плотности и кол-ва указывает на преобладающую роль в этом процессе не энергетич., а материальных носителей цепной р-ции. Определены константы скоростей отдельных стадий процесса. О. Альтшулер

63123. Хемосорбция и гетерогенный катализ. Будар, Парравано (Chemisorption and surface catalysis. Boudart Michel Jean, Perravano Giuseppe), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 2, 611—613 (англ.)

Обзор. Библ. 40 назв. А. Ш.

63124. Пористость и каталитическая активность. Викке (Porosität und katalytische Wirkung. Wicke E.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 774—782 (нем.)

Рассмотрены основные закономерности изменения степени использования внутренней поверхности пористого катализатора, а также кинетики гетерог. каталитич. р-ций под влиянием процессов переноса в-в внутри зерен катализатора. Библ. 25 назв. М. Сахаров

63125. О химических реакциях, протекающих на поверхности твердого тела в гидродинамической струе. Шамбре (On chemical surface reactions in hydrodynamic flows. Chambré Paul L.), Appl. Scient. Res., 1956, **A6**, № 2-3, 97—113 (англ.)

Теоретич. рассматривается влияние различных физ. факторов на скорость и теплоту каталитич. р-ции, происходящей на поверхности твердого тела в динамич. условиях. Используя методы тензорного и векторного исчисления и делая некоторые упрощающие допущения, автор дает решение общих дифференциальных ур-ний, связывающих т-ру и конц-ии реагирующих в-в, для различных спец. случаев: ламинарный или турбулентный поток, протекание р-ции на внешней поверхности или на стенках пор, наличие или отсутствие изотермичности. На примере р-ции $A \rightleftarrows B$ показана применимость двух наиболее универсальных ур-ний, выведенных автором. Библ. 23 назв. Г. Леви

63126. К вопросу о природе связи при хемосорбции водорода на переходных металлах. Брудер, Рейен, Сахтлер, Схёйт (Zur Frage des Bindungscharaktera bei der Chemisorption von Wasserstoff an Übergangsmetallen. Broeder J. J., Reijen L. L., van, Sachtler W. M. H., Schuit G. C. A.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 838—847 (нем.)

Проведены измерения фототока и электропроводности (χ) Ni-пленок и степени намагниченности Ni/SiO_2-катализатора (К) до и после адсорбции на них водорода (I). Установлено, что хемосорбция I вызывает увеличение работы выхода электрона, уменьшение χ Ni-пленок, полученных в условиях высокого вакуума (давл. $< 10^{-8}$ *мм* рт. ст.), а также уменьшение степени намагниченности К. В связи с идентичностью адсорбционных свойств Ni-пленок и К авторы считают, что совокупность полученных результатов доказывает мезомерное состояние хемосорбированного I, в котором преобладает гомеополярная структура, а предельные гетерополярные структуры имеют подчиненное значение и обусловливают появление дипольного мо-

мента в слое адсорбированного I. Литературные данные и эксперим. результаты настоящей работы подтверждают справедливость использованных в работе теоретич. выводов, позволяющих предсказывать увеличение или уменьшение работы выхода электронов при хемосорбции различных газов на различных металлах. М. Сахаров

63127. **Инфракрасные спектры хемисорбированных молекул. Эйшенс** (Infrared spectra of chemisorbed molecules. Eischens R. P.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 8, 782—788 (англ.)

Исходя из эксперим. данных, автор показал, что в случае адсорбции газов на различных катализаторах ИК-спектроскопия успешно может решать следующие проблемы: определение структуры хемисорбированных молекул, изучение природы поверхности адсорбента, изучение адсорбированных молекул в процессе р-ции. Описана камера для изучения ИК-спектров хемисорбированных газов. Рассматриваются возможности ИК-спектроскопии для изучения катализаторов. В. Медведева

63128. **Зависимость энергии активации реакции от концентрации катализатора. Рубинштейн Б. Е.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 9, 2039—2045

Предложена ф-ла зависимости константы скорости р-ции K от конц-ии катализатора в р-ре (f *моль/л*). $K=\alpha f^{\beta}$, где α и β — функции т-ры. Показана справедливость этой ф-лы в приложении к разложению р-ров H_2O_2 (1) в присутствии катализаторов: $K_2Cr_2O_7$ (I) и $Na_2Cr_2O_7$ (II) при 22,1 и 30° и при f_I равной 0,00027 — 0,0273, и f_{II} 0,00047 — 0,0057. Выведено ур-ние зависимости энергии активации р-ции (E) от f *моль/л* $E=a+b\lg f$, найденная ранее (РЖХим, 1957, 37182) эмпирически для разложения H_2O_2 бихроматами щел. металлов. Из экспериментальных кривых зависимости K от f найдено при 22,1° $\alpha_I=17$, $\beta_I=0{,}95$, $\alpha_{II}=16{,}6$, $\beta_{II}=0{,}95$; при 30,1° $\alpha_I=22{,}9$, $\beta_I=0{,}90$, $\alpha_{II}=22{,}9$, $\beta_{II}=0{,}90$. По данным Шпитальского (J. anorg. Chem, 1907, 1, 53, 184), вычислено при 25° $\alpha_I=18{,}15$, $\beta_I=0{,}935$. С помощью этих значений α и β получены ур-ния $E_I=5{,}64-3{,}44\lg f_I$ и $E_{II}=7{,}2-2{,}56\lg f_{II}$, показывающие справедливость выведенного ур-ния в применении к р-ции (1). О. Крылов

63129. **Изотопный обмен кислорода минералов-окисей с CO_2 и его использование для определения величины активной поверхности. Донцова Е. И.,** Докл. АН СССР, 1956, 110, № 4, 589—592

Предположив, что обмен кислорода O^{18} твердого окисла с CO_2 имеет две стадии и что первая быстрая стадия связана с обменом с поверхностью порошкообразных окислов (Winter E. R. S., J. Chem. Soc., 1950, 1170), можно определить «уд. активную поверхность» S ($м^2/г$) и «уд. число активных атомов O на поверхности» n_S ($ат/г$). По данным автора (РЖХим, 1956, 42974) найдено, что для MnO_2 с ростом т-ры от 400 до 700° S растет от 180 до 348, $n_S\cdot10^{-20}$ — от 30 до 56; для Al_2O_3 с ростом т-ры от 800 до 1100° S растет от 222 до 406, $n_S\cdot10^{-20}$ — от 36 до 66; для Fe_3O_4 с ростом т-ры от 700 до 1100° S растет от 76 до 279, $n_S\cdot10^{-20}$ — от 12 до 45°; для SiO_2 с ростом т-ры от 700 до 1200° S растет от 43 до 106, $n_S\cdot10^{-20}$ — от 7 до 17. Зависимости $\lg n_S=f\ (1/T)$ (T — абс. т-ра) прямолинейные с максим. углом наклона для Fe_3O_4 и миним. — для MnO_2. Рост n_S с T объяснен энергетич. неоднородностью поверхности. Увеличение дисперсности SiO_2 приводит к меньшему по сравнению с ожидаемым росту S, что объяснено частичной закупоркой пор SiO_2 при измельчении. Рассчитаны константы скорости k и энергии активации (E) изотопного обмена кислорода твердых окислов с CO_2. Для SiO_2 при 400—900° $E=18$, для Fe_3O_4 при 600—1100° $E=16$, для Al_2O_3 при 800—1100° $E=8$; для MnO_2 при 200—700° $E=5$ *ккал/моль*. О. Крылов

63130. **Природа действия окиснокобальтовых катализаторов при каталитическом окислении окиси углерода. Блок, Чжунь** (Das Verhalten von Kobaltoxyd-Katalysatoren bei der katalytischen Kohlenmonoxyd-Oxydation. Block Jochen, Chon Hakze), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 8, 912—920. Diskuss., 921 (нем.)

Изучено окисление CO при 250—480° на CoO-катализаторе, являющемся p-полупроводником. Кинетика р-ции может быть выражена ур-нием $dp_{CO_2}/dt=k\cdot p_{CO}\cdot\sqrt{p_{O_2}}/[1+(bp_{O_2})^{1/2}]$, где k и b — константы, p_{CO} и p_{O_2} — парц. давления CO и O_2. Энергия активации р-ции (E) на CoO, не содержащем примесей, равна 12,9 *ккал/моль*. С увеличением конц-ии дырок в CoO (обусловленным либо уменьшением добавки In_2O_3 (I), либо увеличением добавки Li_2O (II)) E падает с 16,9 до 8,0 *ккал/моль*, причем E перестает изменяться при увеличении содержания I выше 0,5 мол. % и II выше 2 мол. %. Результаты измерения электропроводности χ образцов CoO с различными содержаниями I и II свидетельствуют о линейной зависимости между E и конц-ией дырок. Обнаруженные резкие изменения каталитич. активности CoO с изменением т-ры прокаливания и p_{O_2} при прокаливании авторы связывают с образованием Co_3O_4-фазы и с возможным смещением электронного равновесия в CoO. χ тонких CoO-слоев при 400° с увеличением p_{O_2} увеличивается по закону $\chi\approx p_{O_2}^{1/20}$; присутствие CO_2 не изменяет χ. Уменьшение χ CoO при окислении CO не может быть целиком отнесено за счет уменьшения p_{O_2}. Результаты кинетич. измерений и измерений χ, по мнению авторов, показывают, что лимитирующей стадией р-ции является взаимодействие O_2 из газовой фазы с ионом CO^+, образовавшимся в результате хемосорбции CO. М. Сахаров

63131. **О хемосорбции и окислении сернистого ангидрида на твердых катализаторах при нормальной температуре. Давтян О. К.** В сб.: Поверхностные хим. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, 349—355

См. РЖХим, 1956, 32026

63132. **Исследование плавленых железных катализаторов синтеза спиртов при гидрировании окиси углерода. III. Роль меди в катализаторе. Утида, Итинокава, Огава** (Studies on fused iron catalyst for alcohol synthesis by hydrogenation of carbon monoxide. III. Function of copper in the catalyst. Uchida Hiroshi, Ichinokawa Hideo, Ogawa Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 1, 68—74 (англ.)

Исследовано влияние добавок CuO на поверхностные свойства плавленых Fe-катализаторов (К), приготовленных по методу Утида (Uchida H., Rep. Chem., Ind, Res. Inst. Tokyo, 1950, 45, 369), а также на их активность при синтезе спиртов из CO + H_2. Добавка 0,25% CuO к К, промотированным Al_2O_3 и K_2O, заметно повышает выход спиртов; дальнейшее увеличение добавки CuO мало влияет на результаты. Добавке 0,25% CuO соответствуют резкие изменения величины хемосорбции CO и CO_2, а также микроструктуры и характеристик поверхности; наблюдается исчезновение узких границ раздела между микрокристаллами, вновь появляющихся при увеличении кол-ва CuO. Введение CuO в К, промотированные SiO_2, MgO и K_2O, су-

щественно не изменяет их микроструктуры. Часть II см. РЖХим, 1956, 72764. Б. Мерков

63133. **Изучение плавленого железного катализатора синтеза спиртов из водяного газа. IV. Скорость реакции и состав продуктов синтеза в присутствии катализатора, промотированного медью. Утида, Кураиси, Итинокава, Огава. V. Спеченный катализатор и его каталитическая активность. Утида, Итинокава** （水性ガスよりアルコール合成用鉄觸媒に關する研究. 第 4 報. 銅添加觸媒による合成反應速度と生成物の組成. 内田熙, 倉石逆夫, 市ノ川秀男, 小川清. 水性ガスよりアルコール合成用鉄觸媒に關する研究. 第 5 報. 觸媒粉末の燒結により得られる鉄觸媒の性能. 内田熙, 市ノ川秀男）, 東京工業試驗所報告, Токё когё сикэнсё хокку, Repts Govt Chem. Industr. Res., 1956, 51, № 7, 253—264, XXV—XXVI, 265—274, XXVI—XXVII (японск.; рез. англ.). Часть IV, Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 181—189 (англ.); Часть V, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 563—567 (японск.)

IV. На Fe-катализаторе (К), промотированном Cu, при сравнительно малой объемной скорости струи газов синтеза аммиака получается высокий выход оксигенатов (до 50%). Пробы газа для анализа отбирались в 7 местах реактора по ходу струи газа. Приведены 3 кинетич. ур-ния, одинаково хорошо соответствующих изученному процессу, но выведенных в предположении различных механизмов р-ции. На основании выведенного ранее ур-ния для латерального распределения т-ры в слое осажденного катализатора (Broetz W., Rottig W., Z. Elektrochem., 1952, 56, 896) делается попытка найти такое распределение для исследуемых контактов.

V. 3 катализатора, приготовленных спеканием осажденных Fe-катализаторов и содержащих различные промотирующие добавки, измельчались в порошок и без добавления связывающего материала спрессовывались в таблетки, приобретающие после прокаливания при 1000° высокую пористость и твердость. К, содержащие Al_2O_3, К, Cu, дают более высокие выхода оксигенатов, чем К, содержащий Si, MgO и не содержащий Al_2O_3. Плавленые К обладают более высокой активностью, чем осажденные К того же хим. состава, что, по мнению авторов, является следствием их более высокой пористости, облегчающей перенос в-ва в грануле. При синтезе на плавленых Fe-К превалируют р-ции, дающие спирты, олефины и CO_2, а при синтезе на спеченных контактах — р-ции, дающие олефины и CO_2, но не спирт. В. Штерн

63134. **Превращения толуола и этилбензола в присутствии никельглиноземного катализатора под давлением водорода в проточной системе. Шуйкин Н. И., Бердникова Н. Г., Кашковская Л. К.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 353—357

При 460° и давл. 25—50 *атм* исследованы превращения толуола (I) и этилбензола (II) в присутствии никельглиноземных катализаторов, содержащих 1, 10, 20 или 30% Ni. Найдено, что при содержании 10—30% Ni в основном протекают р-ции полного и частичного деалкилирования, сопровождающиеся синтезом ксилолов и метилэтилбензолов (из II), а также образованием циклогексана и метилциклопентана. При атмосферном давлении р-ции деалкилирования протекают в значительно меньшей степени. При снижении содержания Ni с 30 до 1% наблюдается практически полное устранение р-ций переалкилирования и гидрогенолиза боковых цепей I и II. При 25 *атм* и 460° степени превращения I и II равны соответственно 38 и 76%. В. Вассерберг

63135. **Данные о присутствии гидрокарбонила кобальта в условиях оксо-синтеза. Орчин, Керч, Голдфарб** (Evidence for the presence of cobalt hydrocarbonyl under conditions of the oxo reaction. Orchin M., Kirch L., Goldarb I.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5450—5451 (англ.)

Краткое сообщение, описывающее результаты изучения превращений кобальтового катализатора в условиях оксосинтеза (110—112°, общее начальное давл. 182—280 *атм*). В отсутствие олефиновых соединений (или после их израсходования) наблюдается быстрое превращение дикобальтоктокарбонила (I) в гидрокарбонил кобальта $HCo(CO)_4$ (II). При наличии неизрасходованного олефина во время охлаждения автоклава II не может быть выделен. Авторы считают, что взаимодействие олефина с II является более вероятной стадией оксосинтеза, чем взаимодействие с I. С. Киперман

63136. **К вопросу о механизме каталитического действия металлов при окислении топлив, содержащих непредельные углеводороды. Гуреев А. А., Саблина З. А.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 9, 2022—2028

В запаянных ампулах при 100° исследовано каталитич. действие медных, латунных, стальных и свинцовых пластинок на скорость окисления (v) бензинов, полученных термич. крекингом бугурусланской нефти и смеси татарской и туймазинской нефтей. Очень малые кол-ва металла вызывают резкое увеличение v в присутствии антиокислительных присадок. Авторы объясняют это снижением хим. стабильности топлива вследствие быстрого расхода антиокислителя под действием катализатора и рекомендуют при выборе антиокислителя учитывать не только его антиокислительные свойства, но и поведение его в топливе в присутствии металлов. В. Вассерберг

63137 К. **Труды Симпозиума по газовой динамике в аэротермохимии. Флеминг** (Proceedings of the gas dynamics symposium on aerothermochemistry. Aug. 22, 23, 24, 1955. Ed. Fleming Donald K. Evanston, Ill., Northwestern Univ., 1956, 284 pp., ill.) (англ.)

См. также: Раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 62865. Кинетика и механизмы р-ций 63209, 63285, 63375—63383, 63385—63392, 63393—63395, 63397, 63399. Гетерогенный катализ: органич. 63527. Произ-во и св-ва катализаторов 64346, 64468. Каталитические процессы 63892, 63898, 64370, 64437, 64439, 64442, 64464, 65248

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

63138. **Связь между молекулярной структурой и направлением фотораспада. Питс** (Relations between molecular structure and photodecomposition modes. Pitts James N., Jr), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 3, 112—121 (англ.)

Обзор. Библ. 56 назв. Л. Ф.

63139. **Фотохимическое изучение реакций свободных радикалов. Ганнинг** (The study of free radical reactions through photochemistry. Gunning Harry E.), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 3, 121—126 (англ.)

Обзор. Библ. 17 назв. Л. Ф.

63140. **Новые технические приемы в фотохимическом синтезе. Мак-Неесби** (New techniques of photochemical synthesis. McNesby J. R.), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 3, 130—132 (англ.)

Обзор. Библ. 18 назв. Л. Ф.

63141. **Фоторазложение двуокиси углерода и аммиака при действии излучения ксенона 1470 A. Джаккер, Райдил** (The photodecomposition of carbon dioxide and of ammonia by xenon 1470 A radiation. Jucker H., Rideal Eric K.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1058—1061 (англ.)

Описана конструкция ксеноновой лампы, отделенной от реакционного сосуда флуоритовым окном толщиною 1 *мм*, пропускающим излучение λ 1470 A. При интенсивности $1,4 \cdot 10^{17}$ квантов в сек. квантовый выход разложения CO_2 равен 1,9 ± 0,2. Добавление H_2 даже в значительном избытке приводит к увеличению давления в системе во время фотолиза. В конденсирующихся газах обнаружен формальдегид. Проведенные опыты показывают, что при фотолизе не образуется атомарный O, а происходят р-ции $CO_2 + h\nu \rightarrow CO_2^*$; $CO_2^* + CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$. Квантовый выход фотолиза аммиака равен 0,45 ± 0,1 молекулы на 1 квант, который разлагается с образованием N_2 и H_2. Образование атомарного H при фотолизе NH_3 доказано образованием H_2O при добавлении O_2. М. Верещинский

63142. **Каталитическое действие органических красителей на фотолиз галогенидов Cu(1+). Войтчак** (Katalityczne dzialanie niektórych barwników organicznych na proces fotolizy halogenków miedziawych. Wojtczak Jan), Zesz. nauk. Uniw. Poznaniu, 1957, № 6, 25—31 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано сенсибилизирующее действие кристаллического фиолетового, метиленового голубого, фталоцианина, хризоидина и нафтола оранжевого на фотолиз водн. суспензий CuCl и CuBr при 25° при освещении лампой накаливания. Степень фотолиза определяли путем измерения потенциала электрода, погруженного в облучаемую суспензию, и одновременного измерения коэф. поглощения р-ра красителя из приэлектродного пространства. Наблюдается значительное ускорение фотолиза в присутствии красителей, особенно поглощающих в длинноволновой части спектра (500—600 *мμ*). Эффект сильнее для CuCl, чем для менее светочувствительной CuBr. А. Хейнман

63143. **Фотовосстановление птеридинов. Блэр** (Photo-reduction of pteridines. Blair J. A.), Nature, 1957, **179**, № 4557, 489—490 (англ.)

Разложение птероил-L-глутаминовой к-ты до дигидро-2-амино-4-гидроксиптеридин-6-альдегида происходит в темноте с малым выходом. При освещении р-ра светом лампы накаливания выход р-ции возрастает. Р-ция заключается в катализируемом светом внутримолекулярном переносе водорода из положения 9 : 10 и гидролизе образующегося анила. И. Верещинский

63144. **Свойства некоторых пластических сцинтилляторов. Котон М. М., Панов Ю. Н., Писаревский А. Н., Тимофеева Т. В.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 1, 49—55

Определены времена высвечивания, спектры поглощения и люминесценции полистирольных сцинтилляторов, содержащих *n*-терфенил, 1,6-дифенилгексатриен и 1,1,4,4-тетрафенилбутадиен. Образцы, содержащие 2% добавок, дают максим. световой выход. В. Кронгауз

63145. **О соотношении между флуоресценцией и фосфоресценцией в борных фосфорах, активированных эскулином и уранином, в зависимости от температуры. Кантарджян Л. Т.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 378—381

С помощью фотоэлектрич. установки, состоявшей из стеклянного монохроматора УМ-2 и фотоумножителя ФЭУ-19, проградуированных по спектральной чувствительности, измерены спектры суммарного излучения и фосфоресценции эскулина и уранина в борной к-те при различных т-рах. Интенсивность фосфоресценции определялась экстраполированием кривой ее затухания к началу. Отношение максимумов интенсивностей фосфоресценции и флуоресценции исследованных борных фосфоров сохраняется постоянным при изменении т-ры от —150 до +20° для эскулина и от —140 до —25° для уранина. Полученный результат объясняется наличием температурного тушения только на флуоресцентном уровне и его отсутствием на фосфоресцентном. Полученные значения отношений интенсивности фосфоресценции к флуоресценции вместе с величинами времени жизни молекулы в флуоресцентном состоянии (флуориметрич. измерения) дают возможность вычислить вероятность безызлучательного перехода из флуоресцентного состояния в метастабильное. В. Ермолаев

63146. **Термическое тушение флуоресценции растворов, вызываемой α- и γ-излучением. Селигер, Зиглер** (Thermal quenching in alpha- and gamma-excited fluorescent solutions. Seliger H. H., Ziegler C. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **58**, № 3, 125—126 (англ.)

Изучена температурная зависимость интенсивности флуоресценции (Ф) освобожденных от воздуха р-ров антрацена, 2,5-дифенилоксазола, 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазола, фенилбифенилоксадиазола-1,3,4 и *n*-(2-(5-фенилоксазолил))-бензола в ксилоле под действием α(Po)- и γ(Ra)-излучения. При понижении т-ры от +30 до —35° интенсивность Ф р-ров растет. Интенсивность Ф под действием α-частиц изменяется линейно. В. Кронгауз

63147. **Возбуждение химической реакции излучениями высокой энергии. Молер** (Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen Strahlen. Mohler Hermann), Naturwiss. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 177—182 (нем.)

Популярная статья. Х. Б.

63148. **Приготовление стабильных свободных радикалов с помощью ионизирующего излучения. Суаллоу** (The preparation of stable free radicals in solution by means of ionising radiation. Swallow A. J.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1553—1555 (англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на $1,6 \cdot 10^{-4}$ *M* р-р метиленового голубого в 22,9 н. H_2SO_4, содержащей 0,5 *M* этанола, в отсутствие воздуха образуется восстановленная форма, идентичная получаемой хим. путем при восстановлении $TiCl_3$. Радиационно-хим. выход восстановления $G = 3,4 \pm 0,4$ молекул на 100 *эв*. При соединении облученного р-ра с воздухом и добавлении $CuSO_4$ восстановленная форма окисляется в исходный краситель. Аналогично ведет себя тионин. Облучение не содержащих воздуха р-ров трифенилметилхлорида и трифенилметана в гексане не приводит к появлению окраски. Действие рентгеновского излучения на насыщенные воздухом р-ры дифенилпикрилгидразина в эфире, C_6H_6, $CHCl_3$ не приводит к появлению окраски дифенилпикрилгидразила, возможно, вследствие необратимого взаимодействия со свободными радикалами, образующимися в р-рителе. И. Верещинский

63149. **Замечания о радиолизе смеси органических растворителей в присутствии дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Буби, Шапиро** (Remarques sur la radiolyse des mélanges de solvants organiques en présence de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH). Bouby Lucien, Chapiro Adolphe), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 341—342 (франц.)

Подтверждено, что кривая зависимости радиационного выхода свободных радикалов от состава смеси метилацетат + бензол в присутствии кислорода воздуха имеет S-образную форму (РЖХим, 1956, 71242). Рассмотрено влияние кислорода на процессы переноса первично поглощенной энергии при радиолизе смеси. В. Кронгауз

63150. **Хемилюминесценция люминола при действии рентгеновских лучей.** Бергштерман (Chemilumineszenz von Luminol unter Einwirkung von Röntgenstrahlen. Bergstermann Heinrich), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 6, 152—153 (нем.)

Р-ры люминола (гидразид аминофталевой к-ты) (I) люминесцируют при действии рентгеновских лучей. Интенсивность люминесценции одинакова в 0,01—0,1%-ных р-рах и сохраняется в замороженном р-ре при —10°. Добавка цистеина к р-ру I подавляет люминесценцию. Замороженные р-ры I, содержащие цистеин, люминесцируют, но при оттаивании р-ра люминесценция вновь подавляется. И. Верещинский

63151. **Дефекты решетки в галогенидах серебра.** Матеец (Die Fehlordnung in den Silberhalogeniden. Matejec R.), Photogr. Korresp., 1957, 93, № 2, 17—25; № 3, 35—41 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв. А. Хейнман

63152. **Новые технические приемы в фотохимии.** Дейвидсон (New techniques in photochemistry. Davidson Norman), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 3, 126—129 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв. Л. Ф.

63153. **Дипольная релаксация анионных комплексов в AgBr.** Буссе, Тельтов (Dipolrelaxation von Anionenkomplexen in Silberbromid. Busse J., Teltow J.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 5, 111 (нем.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 13489) измерен коэф. диэлектрич. потерь ε' кристаллов AgBr с примесями Ag_2Se или Ag_2S в интервале от —253 до —200° на различных частотах ν. Быстро охлажденный кристалл AgBr — 0,02 мол.% Ag_2S дает на $\nu = 800$ *гц* высокий пик ε' при —234° и слабый пик при —211°. Чистый AgBr этих пиков не дает. Из зависимости $T_{(\text{макс})}$ от ν по ф-ле $\ln \nu = \text{const} - U/kT_{(\text{макс})}$ вычислена энергия активации U ориентации диполей, обусловливающих потери (0,07 *эв*). Длительное хранение при 20° уменьшает ε' на $\sim$30%. ε' возрастает приблизительно пропорционально конц-ии Ag_2Se (при конц-иях $< 0{,}01$ мол.%). Кристалл AgBr — Ag_2S дает слабые пики при —234 и —211° и более высокий при —147°. Малая энергия активации перемещения междуузельных ионов Ag^+ (0,15 *эв*) по сравнению с Ag^+-вакансиями (0,36 *эв*) (из данных по проводимости) позволяет приписать максимум ε' при —234° реориентации примесных диполей, представляющих собой комплексы из междуузельных ионов Ag^+ и узловых ионов Se^{2-} или S^{2-}. Разница между 0,15 и 0,07 *эв* приписана понижению барьера под влиянием кулоновского притяжения ионов Ag^+ ионами Se^{2-}. Отмечено значение полученных данных для оптики и фотохимии галоидного Ag. А. Хейнман

63154. **Фотохимические процессы в сенсибилизированных кристаллах AgCl при температурах от —85 до +20°.** Шольц (Photochemische Erscheinungen in sensibilisierten AgCl-Kristallen für den Temperaturbereich von — 185° C bis + 20° C. Scholz Alfred), Ann. Physik, 1957, 19, № 3—5, 175—202 (нем.)

Исследованы спектры поглощения смешанных кристаллов AgCl + 0,01 мол.% Ag_2S (I) и AgCl + + 0,01 мол.% Ag_2Se (II) в области 380—1050 *мμ*. Кристаллы получали из расплава, прессовали или отжигали при 440° и быстро охлаждали. При —185° в спектрах I и II обнаружены примесные полосы. По ф-ле Смакула вычислено, что число центров примесного поглощения в области 380—600 *мμ* составляет 5% числа молекул Ag_2S или Ag_2Se. В результате облучения кристаллов светом λ 405 или 436 *мμ* при т-ре от —180 до —120° в коротковолновой области возникает ряд полос поглощения, максимумы и минимумы которых расположены соответственно в местах минимумов и максимумов примесного поглощения необлученных кристаллов. Кроме того, образуется в 2—3 раза более интенсивная полоса 750 *мμ* (у I) и 680 *мμ* (у II). Рассмотрен механизм и кинетика электронно-ионных фотохим. процессов при —185°. А. Хейнман

63155. **Исследование зависимости характера кинетики проявления от продолжительности процесса и толщины пограничного слоя.** Блюмберг И. Б., Гинно Н. А., Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 165—169

Фотослой, экспонированный под щелью, а затем равномерно засвеченный рассеянным светом, проявлялся в серии метол-гидрохиноновых проявителей с различными pH, подобранными таким образом, чтобы данное значение коэф. контрастности достигалось за 3—480 мин. Установлено, что замедление р-ции проявления (переход от $t = 3$ мин. к $t = 480$ мин.) в случае пленки с тонким слоем ($\sim$30 μ в набухшем состоянии) приводит к исчезновению краевого эффекта Эбергарда, а в случае толстой пленки ($\sim$200 μ) — к уменьшению его. На этом основании сделан вывод, что при замедлении р-ции проявления кинетика проявления из диффузионной смещается в сторону химической. А. Хейнман

63156. **Кинетика проявления солями ванадия.** Фортмиллер, Джеймс (The kinetics of development by vanadium salts. Fortmiller L. J., James T. H.), Sci. and Applicat. Photogr., London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 161—164 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 25236

63157. **Окислительное действие ультразвука на воду в присутствии инертных газов.** Прюдомм (Actions oxydantes des ultrasons sur l'eau en présence des gaz rares. Prudhomme R. O.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 4, 332—335 (франц.)

Исследовано образование H_2O_2 в бидистил. воде под действием ультразвука (960 *кгц*, 90 *вт*) при т-ре 20—27° в присутствии различных газов. Выход H_2O_2 в γ/*см*³ при 30-минутном озвучивании при насыщении воды He 1, Ne 7, Ar 21,5; Kr 24, Xe 27,5; воздухом 8; O_2 13,5; N_2 2,5. Растворенный O_2 не играет решающей роли в окислении воды, поскольку выход H_2O_2 повышается при насыщении озвучаемой воды Ar, Kr, Xe. Выход изменяется обратно изменению потенциала ионизации растворенного газа, что рассматривается как подтверждение электрич. механизма окислительного действия ультразвука. Выход возрастает с увеличением растворимости газа, приводящей к более интенсивной кавитации. Отмечается отсутствие корреляции между выходом H_2O_2 и отношением теплоемкости растворенного газа при постоянном давлении к его теплоемкости при постоянном объеме, определяющем возрастание т-ры при пульсации кавитационных пузырьков. Последнее делает маловероятным объяснение окислительного действия ультразвука местным нагревом.

Б. Кудрявцев

63158. **Образование озона в газообразном и жидком кислороде под действием быстрых электронов и гамма-излучения.** Бунеев Н. А. Автореф. дис. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1957

См. также: Фотохимия 63397

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

63159. **Попытка вычислить из точных измерений плотности силу притяжения между молекулами растворенного вещества и растворителя.** Зиппель

(Ein Versuch, aus Präzisionsdichtemessungen Anziehungskräfte zwischen den Molekülen gelöster Stoffe und des Lösungsmittels zu berechnen. Sippel A.), Kolloid-Z., 1957, 150, № 1, 52—53 (нем.)

Молекулы растворенного в-ва в р-рителе рассматриваются как ядра, окруженные оболочкой из молекул р-рителя. Плотность оболочки ϱ может быть вычислена из конц-ии (в %) трех р-ров P_1, P_2, P_3 и уд. весов этих р-ров D_1, D_2, D_3: $\varrho = (P_3 - P_1)/[(P_2 + P_3)/2D_1 + (P_3 - P_1)/2D_2 - (P_1 + P_2)/2D_3]$. Это ур-ние применено к р-ру сахарозы (I) в воде. Из ϱ и сжимаемостей воды при различных давлениях автор вычислил давление в оболочке П. В интервале конц-ии I 15—50% (по весу) lg П линейно зависит от расстояния R оболочки от центра окружаемой ею молекулы I ($R = (75\ \gamma/\pi pD)^{1/3}$, где γ — вес молекулы I). Из наклона прямой определен показатель степени при R в зависимости от силы притяжения между молекулами воды и I от R, равный 6,86. О. Птицын

63160. Теория растворов. Хилл (Theory of solutions. Hill Terrell L.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 955—956 (англ.)

Предложена краткая схема статистич. теории р-ров, во многих чертах сходной с теорией реальных газов. Прямым путем выведены ур-ния для хим. потенциалов, парц. мол. объемов, энтропии, энтальпии и т. д. в виде степенных рядов по конц-ии (моляльности) растворенного в-ва; коэф. этих рядов суть функции свойств р-рителя при тех же давлениях и т-рах, для которых пишутся ур-ния. Полученные ур-ния с успехом проверены на трех простых моделях: 1) бинарная смесь идеальных газов; 2) р-ритель — идеальный газ; растворенное в-во — реальный газ; 3) несжимаемый инертный р-ритель; объем р-ра аддитивен. С. Френкель

63161. Скорость звука в реальных растворах. Чимитдоржиев Д. Б. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 199—204

Получено выражение для потенциальной энергии (u) 1 моля реальной смеси $u = \nu_1^2 u_{11} + 2\nu_1\nu_2 u_{12} + \nu_2^2 u_{22}$ (1), в котором u_{11} — потенциальная энергия моля 1-го компонента смеси, u_{22} — то же для 2-го, u_{12} — энергия взаимодействия моля 1-го компонента с молем 2-го компонента смеси, ν_1, ν_2 — молярные доли компонентов. На основании ур-ния (1) получено выражение для скорости звука C в р-ре $C^2 = \nu^2 C_1^2 M_1/M + 2\nu(2-\nu) u_{12} nm\gamma/\overline{M} + (1-\nu)^2 C_2^2 M/\overline{M}$, где C_1 и C_2 относятся к р-рителю и растворенному в-ву, ν — мольная доля р-рителя, n и m — постоянные, определяющие изменение сил отталкивания и притяжения при изменении объема жидкости, M_1, M_2, $\overline{M}$ — мол. веса компонентов и их смеси, γ — отношение теплоемкостей р-ра при постоянном давлении и при постоянном объеме. Предлагается использовать акустич. измерения для изучения молекулярных взаимодействий в жидких смесях. Б. Кудрявцев

63162. Скорость распространения ультразвука и гидратация растворов. Дубинина Е. Ф., Кудрявцев Б. Б. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 137—155

Оптическим методом с объективным фиксированием результатов измерений определены скорости (c) ультразвука (частота ~ 10 *Мгц*) в водн. р-рах, включая насыщ. р-ры ацетата Ва при т-рах 15—50°, ацетата К 20—50°, формиата Na 10—40°, салицилата Na 10—40°, изовалериата Са 10—50°. Пикнометрически измерены плотности и рассчитаны адиабатич. сжимаемости. Величина c в р-ре мало чувствительна к изменению взаимодействия молекул р-рителя и растворенного в-ва. Показана необходимость при вычислении гидратации молекул на основании акустич. измерений учитывать сжимаемость гидратных оболочек. Приводятся ур-ния для расчета гидратации. Вычислены скорости звука в некоторых гидратных оболочках. Адиабатич. сжимаемость более чувствительна к изменению взаимодействия молекул в р-рах, чем скорость звука. Обсуждаются особенности гидратных оболочек молекул изученных солей и пути наиболее эффективного использования акустич. измерений при изучении свойств р-ров. Рекомендуется использовать преимущественно частотные зависимости различных акустич. свойств для характеристики р-ров, поскольку подобные измерения не могут быть заменены эквивалентными статич. измерениями. Б. Кудрявцев

63163. К вопросу о скорости распространения ультразвуковых волн в смесях спиртов. Ларионов Н. И., Дмитриева Н. А. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 4. М., 1957, 205—220

Оптич. методом измерены и табулированы скорости ультразвука (v) в интервале т-р от 20 до 80—100° в смесях этилового спирта (I) с бутиловым (II), изоамиловым (III) и гексиловым спиртами в интервале конц-ий 0—100% 2-го компонента. В тех же смесях измерены плотности и вычислены адиабатич. сжимаемости. На основании эксперим. данных показана выполнимость закона соответственных состояний для скоростей ультразвука, адиабатич. сжимаемостей и плотностей смесей спиртов с той же точностью, что и для чистых спиртов. Мол. скорость звука $R = v^{1/3} M/\varrho$ (M — мол. вес, ϱ — плотность) в исследованных смесях остается постоянной во всем изученном интервале т-р. В смесях I-II и I-III R — линейная функция состава при выражении его в мол. долях. Для разных спиртов и их смесей величина $(\Delta v/\Delta T)M^{1/3}$ не постоянна, а колеблется от 22 до 35 *мсек*$^{-1}$*град*$^{-1}$*г*$^{1/3}$. Правило, согласно которому величина Mv^2/T_k (T_k крит. т-ра) является общей для разных в-в функцией приведенной т-ры, для исследованных смесей спиртов в изученном интервале т-р не выполняется. Б. Кудрявцев

63164. Распределение йода между четыреххлористым углеродом и водой и предполагаемый механизм реакций йода в разбавленных водных растворах. Уайли, Гуд (The distribution of iodine between carbon tetrachloride and water and a proposed mechanism for dilute, aqueous iodine reactions. Wille Raymond G., Good Mary L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1040—1043 (англ.)

При изучении распределения йода (I) при малых конц-иях между CS_2 и H_2O (РЖХим, 1957, 7500) в водн. фазе было обнаружено больше I, чем этого можно было бы ожидать на основании уже изученных р-ций. Кол-во I росло со временем. Подобные явления наблюдались и другими авторами (РЖХим, 1955, 9056). Показано, что эти аномалии хорошо воспроизводятся в различных условиях и не могут быть отнесены за счет наличия загрязнений. С помощью радиоизотопа J^{131} изучено распределение I между H_2O и CCl_4 при 25° в зависимости от общей конц-ии I (10^{-1} — 10^{-6} *M*), pH водн. фазы (1,0—7,0) и времени перемешивания (от 2 мин. до нескольких часов). Спектрофотометрич. исследования показали, что со временем в водн. фазе увеличивается кол-во аниона J_3^-; анион JO_3^- не обнаружен. Для объяснения наблюдаемых явлений авторы предполагают схему р-ций: $J_{2(CCl_4)} \rightleftarrows J_{2(H_2O)}$; $J_2 + H_2O \rightleftarrows J_2 \cdot H_2O$; $J_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H_2OJ^+ + J^-$; $H_2OJ^+ \rightleftarrows HOJ + H^+$ и $J^- + J_2 \rightleftarrows J_3^-$. А. Попов

63165. Ди-, три- и тетраарилалкильные красители. Бодфоше, Сиген (Über Di-, Tri- und Tetraarylalkylfarbstoffe. Bodforss Sven, Cigén Bune.

Kgl. fysiogr. sällskap. Lund förhandl., 1956, 26, № 6, 16 S.) (нем.)

Продолжено изучение солеобразования и гидролиза арилалкильных красителей (РЖХим, 1956, 53638). В оптич. отношении светло-зеленый СФ (I), гидроль Михлера (II) и октаметилтетраминобензпинакон (III) близки к ранее изученному малахитовому зеленому (IV) и также характеризуются X-полосой в видимой области с максимумом у 6050—6200 А. Исследуя кинетику изменения окраски р-ров красителей при их подкислении и зависимость окраски от pH на основе ранее предложенной схемы гидролиза IV, авторы определили: константу равновесия K_1 (2,5 у I) р-ции $B + H^+ \rightleftarrows G$, где B — голубой ион и G — желтый ион, константу гидролиза G K_2 (110 у I) и константу равновесия K_5 ($5{,}2 \cdot 10^7$ у I, $3{,}2 \cdot 10^4$ у II и $3{,}8 \cdot 10^3$ у III) р-ции $C + H^+ \rightleftarrows B + H_2O$, где C — карбинол. У II и III ионы G в воде неустойчивы. Пинаколиновое превращение III протекает при pH 5,1 и 20° очень медленно (период полупревращения > 78 дней), а обратный процесс не заканчивается в 0,1 н. уксусной к-те при 61° даже в течение 1500 час. Обе р-ции сопровождаются образованием окрашенных побочных продуктов.

Б. Каплан

63166. Диэлектрические свойства водных ионных растворов при микроволновых частотах. Гаррис, О'Конски (Dielectric properties of aqueous ionic solutions at microwave frequencies. Harris Frank E., O'Konski Chester T.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 310—319 (англ.)

Диэлектрич. потери и проницаемости ε ряда водн. ионных р-ров измерялись при 25° в ряду конц-ий от 0,05 *M* до насыщения. Исследовались серии 1 : 1 электролитов при неизменном катионе (или анионе) и меняющемся анионе (или катионе). Ряд данных получен также для мультивалентных ионов. Определялись времена релаксации τ, параметры, характеризующие ширину распределения τ, и предельные значения ε при низких и высоких частотах (соответственно ε_0 и ε_∞). При высоких конц-иях средние значения τ нередко в несколько раз превосходят значения для чистой воды. ε_0 зависят от конц-ии нелинейно, и при наивысших конц-иях (10—12*M*) получаются значения $\varepsilon_0 > 30$. В то же время ε_∞ всегда меньше предельного значения для воды ($\leqslant 5{,}5$). Катионы обладают большими диэлектрич., но меньшими энтропийными декрементами, чем анионы. Этот кажущийся парадокс объясняется тем, что катионы иммобилизируют диполи ближайших к ним молекул воды, образуя с ними двойные «иротационные» связи (Haggis G. H. и др. J. Chem. Phys., 1952, 20, 1452), тогда как анионы образуют с молекулами воды водородные связи. Обсуждена проблема асимметрии ионных атмосфер и предложен способ сопоставления полученных эксперим. данных (для ε_0) с теориями Дебая и Фалькенхагена.

С. Френкель

63167. Поведение электролитов в смешанных растворах. Часть I. Вязкость KCl в смесях диоксан-вода при 35°. Ачария, Дас, Патнаик (The behaviour of electrolyties in mixed solutions. Part I. Viscosity of KCl in dioxan-water mixtures at 35°. Acharya R. C., Das P. K., Patnaik D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 56—58 (англ.)

Измерение вязкости (η) р-ров KCl (I) в смесях диоксан (II) + вода, содержащих 10—50% II, показало, что зависимость $\eta = f(C)$, где *C* — конц-ия I, хорошо согласуется с видоизмененным ур-нием Джонса — Дола в форме $\eta/\eta^0 = 1 + A\sqrt{C} + BC^x$. У исследованных р-ров *x* меняется в пределах 0,92—1,02. Константа *B* растет от $2{,}0 \cdot 10^2$ до $12{,}6 \cdot 10^2$ при повышении конц-ии II в смеси от 10 до 50%, что указывает на зависимость *B* от состава сольватных оболочек.

Б. Шахкельдян

63168. Влияние общего иона на диссоциацию сильных электролитов-бисульфатов. Рао (Influence of common ion on the dissociation of strong electrolytes-bisulphates. Rao N. Rajeswara), Current Sci., 1957, 26, № 2, 38—39 (англ.)

Для уточнения механизма диссоциации аниона HSO_4^- измерялась электропроводность р-ров $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, смеси обоих сульфатов и подкисленных HCl р-ров $KHSO_4$ при 2, 25 и 50°. Согласно полученным данным, нет видимого различия между влияниями H^+ и SO_4^{2-} на диссоциацию HSO_4^-, что противоречит результатам, полученным из спектров комбинационного рассеяния (Rao N. R., Ind. J. Phys., 1943, 17, 283). Противоречие устраняется, если предположить образование водородной связи между HSO_4^- и атомом O молекулы воды. Проводится сопоставление с колориметрич. данными.

Е. Иванова

63169. Спектрофотометрическое изучение электролитической диссоциации. Часть 4. Некоторые соли уранила в водных растворах. Дейвис, Монк. Часть 5. Константы диссоциации 2,4-динитрофенола, хлоруксусной кислоты и пропионовой кислоты в смешанном растворителе этанол (20%) — вода. Бейл, Монк (Spectrophotometric studies of electrolytic dissociation. Part 4. Some uranyl salts in water. Davies E. W., Monk C. B. Part 5. Dissociation constants of 2,4-dinitrophenol, chloracetic acid and propionic acid in 20% aqueous ethanol. Bale W. D., Monk C. B.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 4, 442—449, 450—454 (англ.)

4. По измерениям светопоглощения в водн. р-рах определены термодинамич. константы диссоциации хлорида, бромида, роданида и сульфата уранила при 25°. Предложен метод элиминирования ошибок, вызванных спектральной неоднородностью источника света, отражением света от стенок кюветы, нестрогой параллельностью светового пучка и т. п. и показано, что при введении соответствующей поправки мол. коэф. экстинкции в пределах изучавшихся конц-ий сохраняет постоянное значение. Отмечается, что в предыдущих работах авторов (РЖХим, 1956, 54036; 1957, 22470) указанная поправка не вводилась, что привело к известной неточности результатов. Найдено, что константы диссоциации UO_2Cl^+, UO_2Br^+, UO_2CNS^+, UO_2SO_4, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ равны соответственно: 0,62±0,02; 1,6±0,3; 0,117±0,004; 0,0011±0,00006 и ~0,1. Обсуждены причины расхождения полученных результатов с данными других авторов.

5. С учетом поправки на ошибки фотометрирования определена термодинамич. константа диссоциации 2,4-динитрофенола (I) в водн. р-ре при 25°; полученная величина $(8{,}35 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$ хорошо согласуется с данными других авторов (Guggenheim, Prue. Physicochemical calculations. North-Holland Publ. Co., 1955). По спектрофотометрич. измерениям определены при 25° в смешанном р-рителе этанол (20 вес.%) — вода константы диссоциации I $(8{,}25 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-5}$, хлоруксусной к-ты $(6{,}49 \pm 0{,}04) \cdot 10^{-4}$ и пропионовой к-ты $(5{,}12 \cdot 10^{-6})$. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 3908.

В. Рабинович

63170. Функция кислотности растворов хлористого водорода в смесях метанол-вода. Саломаа (The acidity function in solutions of hydrogen chloride in methanol-water mixtures. Salomaa Pentti), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 125—131 (англ.)

Спектрофотометрически с индикатором *n*-нитроанилином ($\lg K = 1{,}02$) измерена функция кислотности H_0

р-ров HCl в воде, метаноле и в их бинарных смесях в области конц-ий 0,08—0,8 н. С увеличением содержания метанола протоно-донорные свойства среды сначала уменьшаются, при мол. содержании метанола ~ 0,5 проходят через минимум, а затем возрастают. В безводн. метаноле кислотные свойства выражены резче, чем в воде. Добавление малых кол-в воды к метанолу заметно снижает кислотность. Сопоставление полученных данных с данными по кислотности р-ров HCl в смесях этанол-вода показывает, что этанол является более сильным основанием, чем метанол. Вычислена константа распределения протона между метанолом и водой. А. Гельбштейн

63171. Диссоциация органических дикарбоновых кислот с длинной неразветвленной углеродной цепью. Дондон (La dissociation des diacides organiques à chaîne linéaire longue. Dondon Marie-Louise), J. chim.-phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 290—303 (франц.)

Для определения показателей 1-й и 2-й констант диссоциации (pK_1 и pK_2) к-т типа *н*-$C_{n-2}H_n(COOH)_2$ (n = 4—22) в р-рителях вода + метанол (I), вода + этанол (II) и вода + диоксан (III) применялся ранее предложенный метод (Speakman J. C., J. Chem. Soc., 1943, 270) потенциометрич. титрования. pK и $\Delta pK = pK_2 - pK_1$ увеличиваются при повышении мол. доли органич. р-рителя в р-ре (N). Наклон кривых (pK, N) и (ΔpK, N) увеличивается при повышении N. Точка перегиба на кривой титрования наблюдалась только у янтарной к-ты в р-рах III с 40—80% диоксана и в р-рах I с содержанием метанола > 80%. Зависимость pK и ΔpK от обратной величины диэлектрич. постоянной р-рителя ($1/\varepsilon$) характеризуется гладкими кривыми, кривизна которых увеличивается с увеличением ε. Эти кривые в р-рах I и II совпадают, а в р-рах III располагаются ниже, чем I и II. Зависимость pK_1 от $1/(n-1)$ линейна, в то время, как pK_2 почти не зависит от n. ΔpK, экстраполированное к $n=\infty$, в водн. р-ре равно теоретич. величине $0,6 = 2 \lg 2$, а в присутствии органич. р-рителей обычно > 0,6. Расчет эффективного инкремента длины углеродной цепи (d), соответствующего одной CH_2-группе, исходя из наклона прямых [pK, $1/(n-1)$] (Wynne-Jones W. F. K., Proc. Roy. Soc., 1933, **A140**, 440), дал для d в р-рах I и II величину 0,8А, а в р-рах III 0,9А. Б. Каплан

63172. Диссоциация органических дикарбоновых кислот с короткой или разветвленной углеродной цепью. Дондон (La dissociation des diacides organiques à chaîne courte ou ramifiée. Dondon Marie-Louise), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 4, 304—313 (франц.)

Методами, описанными ранее (см. пред. реф), исследовались представители дикарбоновых к-т с короткой или разветвленной цепью, а также алициклических. Во всех случаях на кривых титрования установлены точки перегиба, соответствующие 50% нейтр-ции, и найдены величины ΔpK, значительно превышающие теоретич. величину 0,6: у щавелевой к-ты ΔpK = 3,0—3,35, малоновой 3,4—5,3, метилмалоновой 3,3—4,5, метилэтилмалоновой 4,3—5,7, диэтилмалоновой 5,5—7,1, *о*-фталевой 3,0—4,8, *м*-фталевой 1,7—1,8, *п*-фталевой 2,2—4,4, малеиновой 4,4—7,2, фумаровой 1,8—2,8, ацетилендикарбоновой 2,4—2,8 и дифеновой 2,6—4,2. Зависимость pK и ΔpK от ($1/\varepsilon$) у исследованных к-т аналогична наблюдаемой у к-т с длинной и неразветвленной цепью. Из результатов обеих работ следует, что при обычных т-рах на форму органич. дикарбоновых к-т влияет отталкивание групп COOH. Показано, что при теоретич. анализе pK необходимо учитывать специфич. взаимодействия между молекулами растворенного в-ва и р-рителя, приводящие к локальным значениям ε, значительно отличающимся от макроскопич. величины ε. Б. Каплан

63173. Свойства кислот и оснований в кислых растворителях. XI. О кислотно-основном титровании в масляной кислоте. Шкодин А. М., Каркузаки Л. И., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, **76**, 5—8

Показано, что используя масляную к-ту ($D = 2,9$) в качестве р-рителя, можно дифференцировать силу минер. к-т: хлорной (I), толуолсульфоновой (II), азотной (III) и соляной (IV). Сила к-т определялась потенциометрически с индикаторным хингидронным электродом и электродом сравнения Ag / AgCl в насыщ. р-ре KCl. К-ты титровались 0.5 *M* масляно-кислым р-ром пиридина. Ионное произведение (K_i) масляной к-ты, равное $10^{-12,1}$, определено косвенным способом путем использования линейной зависимости pK_a $HClO_4$ от обратной величины диэлектрич. проницаемости (K_a — константа диссоциации). pK_a для I равен 12,1, для II 12,9, для IV 13,42, для III 14,2. Значение $\lg(K_i / K_a)$ для I равно 7,0, для II 6,2, для IV 4,5. Эти величины указывают, что условия кислотно-основного титрования в масляной к-те лучше, чем в уксусной. Часть X см. РЖХим, 1957, 47523. Е. Иванова

63174. Приложение статистики в объемных долях к расчету активности гидратированных электролитов. Стокс, Робинсон (The application of volume fraction statistics to the calculation of activities of hydrated electrolytes. Stokes R. H., Robinson R. A.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 301—304 (англ.)

Причиной небольшого различия между результатами Глюкауфа (РЖХим, 1956, 54030) и выводами авторов (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1870) является предположение Глюкауфа о том, что электрич. часть свободной энергии, рассчитанная по Дебаю—Хюккелю, относится к ионам негидратированным, тогда как авторы относят ее к гидратированным. Отмечается линейная зависимость предельного парц. мол. объема $\overline{V}^0$ галогенидов щел. металлов от куба радиусов анионов по Паулингу в форме $\overline{V}^0 = 4\pi N b^3/3 \cdot 0,58 = 4,35 \cdot 10^{24} b^3$, где N — число Авогадро, 0,58 — степень заполнения объема беспорядочно расположенными сферами (РЖХим, 1956, 25008), которой удовлетворяют значения $\overline{V}^0$ для Br^- и J^-. Для Cl^- предполагается небольшая электрострикция, для F^- и катионов — большая. Найденные значения $\overline{V}^0$ для анионов на ~4 *см³/моль* больше, а для катионов на ту же величину меньше, чем рассчитанные Берналом и Фаулером (Bernal, Fowler, J. Chem. Phys., 1933, **1**, 515), исходившими из предположения о пропорциональности объемов Cs^+ и Cl^- в р-ре и в кристалле. На основании величин $\overline{V}_0$ ионов и чисел гидратации дана оценка размеров гидратированных ионов и параметра Делая — Хоккеля *a*. Л. Кришталик

63175. Закон Стокса и сольватация ионов. Эдуард (Stokes' law and ionic solvation. Edward J. T.), Research, 1956, **9**, № 12, S41—S42 (англ.)

Из данных по электропроводности вычислены и приведены в таблице сольватационные числа некоторых катионов и анионов в р-рах галогенидов в воде, в метиловом и этиловом спиртах. Объем сольватационной оболочки ионов рассчитывался по ф-ле $^4/_3\pi(r_w^3 - r_c^3)$, в которой ван-дер ваальсовский радиус сольватированного иона r_w вычислялся при помощи ранее предложенной автором ф-лы, представляющей модификацию ур-ния Стокса (РЖХим, 1957, 54027); r_c означает кристаллохим. радиус иона. Полученные автором величины гидратационных чисел *n* ионов меньше величин,

вычисленных другими способами; в частности, для ионов Rb^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, J^- величины n в водн. р-рах отрицательны. Н. Хомутов

63176. **Влияние растворителя на щелочной гидролиз α-бромизовалератов. Эло ранта** (The solvent effect in the alkaline hydrolysis of the α-bromo-isovalerate. Eloranta J.), Suomen kem., 1957, **30**, № 2, B19—B21 (англ.)

Исследовалась скорость щел. гидролиза иона $(CH_3)_2CHCHBrCOO^-$ в смесях воды с метанолом (0—100% CH_3OH) и воды с ацетоном (0—60% $(CH_3)_2CO$) при конц-ии 1—0,02 *моль/л* и т-рах 30, 40, 50 и 60°. Рассчитана энергия активации (E) р-ции гидролиза бромизовалерата и найдено, что при увеличении содержания CH_3OH в р-рителе E проходит через максимум при ~ 15% CH_3OH, затем медленно почти линейно уменьшается. При увеличении содержания $(CH_3)_2CO$ в р-рителе E уменьшается. Дополнительные опыты с α-бромпропионатом и α-бромбутиратом показали, что скорость гидролиза возрастает с удлинением алкильной цепи. Е. Иванова

63177. **Окисление азотной и азотистой кислотами. IV. Спектроскопическое изучение равновесия между NO+ и азотистой кислотой в водных растворах хлорной кислоты. Зингер, Вамплу** (Oxidation by nitrous and nitric acid. Part IV. Spectroscopic investigation of the equilibrium between NO+ and nitrous acid in aqueous perchloric acid. Singer K., Vamplew P. A., Miss), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3971—3975 (англ.)

Получены УФ-спектры поглощения для HNO_2 в водн. р-рах $HClO_4$. При конц-ии $HClO_4$ $c > 45\%$ спектр молекулярной HNO_2 (три максимума при λ 3700—3840A) с увеличением $[HClO_4]$ начиная ослабевать и при $c > 58\%$ полностью исчезает, причем по мере его исчезновения появляется полоса поглощения, соответствующая NO+ (λ 2600 A), достигающая макс. интенсивности ($\varepsilon = 4240$) в момент полного исчезновения спектра HNO_2. При увеличении c до 68% интенсивность полосы 2600A не меняется. В предположении, что при $c = 27{,}5\%$, в системе присутствует лишь молекулярная HNO_2, а при $c = 58\%$ — лишь NO+, рассчитаны величины отношения c_{NO^+} / c_{HNO_2} для различных c. Установлено, что в интервале c = 1—68% сумма конц-ий NO+ и HNO_2, определявшихся спектрофотометрически, с точностью ±5% совпадает с «аналитической» конц-ией, определявшейся как сумма конц-ий молекул, способных диазотировать аромати. амины при колориметрич. методе анализа. Часть III см. РЖХим, 1957, 3791. Г. Королев

63178. **Растворы в серной кислоте. Часть XX. Криоскопическое исследование некоторых ароматических сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, Гиллеспи, Пассерини** (Solutions in sulphuric acid. Part XX. Cryoscopic measurements on some aromatic sulphides, sulphoxides, and sulphones. Gillespie R. J., Passerini R. C.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3850—3854 (англ.)

Криоскопическим методом изучены р-ры 4-аминодифенилсульфида (**I**), 4,4'динитродифенилсульфида (**II**), дифенилсульфоксида (**III**), 4-нитродифенилсульфоксида (**IV**), 4,4'-динитродифенилсульфоксида (**V**), 4-нитродифенилсульфона (**VI**) и 4,4'-динитродифенилсульфона (**VII**) в серной к-те и рассчитано число частиц ν, образуемое одной молекулой растворенного в-ва (часть XIX, РЖХим, 1957, 44156). Все соединения в серной к-те являются основаниями, причем сульфиды и сульфоксиды — сильными, а сульфоны — более слабыми. Сульфоны устойчивы в серной к-те, а сульфиды и сульфоксиды сульфируются и окисляются; введение нитрогруппы в ядро увеличивает стойкость соединения к H_2SO_4. Для **I** ν меняется со временем от 4,1 до 4,6 через сутки, а затем возрастает выше 5 вследствие р-ции $C_6H_5SC_6H_4NH_2 + 4H_2SO_4 = HO_3SC_6H_4\overset{+}{S}HC_6H_4\overset{+}{N}H_3 + H_3O^+ + 3HSO_4^-$. Для **II** ν растет от 1,9 до 2,2, видимо за счет ионизации нитрогруппы. В р-рах **III**, из-за ионизации $(C_6H_5)_2SO + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2SOH^+ + HSO_4^-$, $\nu = 2$, а затем вследствие сульфирования ν растет до 3,4 $(C_6H_5)_2SOH^+ + 2H_2SO_4 = HO_3SC_6H_4S(C_6H_5)OH^+ + H_3O^+ + HSO_4^-$; ν не достигает 4, так как сульфирование **III** из-за разбавления к-ты, выделяющейся водой, не идет до конца. Вследствие влияния нитрогруппы **IV** и **V** в серной к-те устойчивы и ν соответственно равно 2,07 и 2,04; для **VI** и **VII** ν соответственно 1,35 и 1,28. И. Слоним

63179. **Растворы металлических европия и иттербия в жидком аммиаке. Уорф, Корст** (Solutions of europium and ytterbium metals in liquid ammonia. Warf James C., Korst William L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 11, 1590—1591. Discuss., 1951 (англ.)

Eu и Yb по некоторым физическим и химическим свойствам сходны со щелочноземельными металлами (РЖХим, 1956, 77350): на каждый атом металла приходится по два подвижных электрона решетки. При —78° Eu и Yb образуют синий р-р в жидком NH_3. Растворимость Eu больше, чем у Yb, а Sm нерастворим. При испарении NH_3 остаются золотистые кристаллы гексааммиакатов. При электролизе YbJ_2 в NH_3 у катода возникала синяя окраска; при ее исчезновении выпадал осадок, по-видимому $Yb(NH_2)_2$. В аммиачном р-ре Yb при каталитич. воздействии Fe_2O_3 образовался $Eu(NH_3)_2$. Не дала результата попытка приготовить р-р Eu выщелачиванием жидким NH_3 продукта восстановления (при 1450°) Eu_2O_3 лантаном или алюминием. Теплота растворения Eu в NH_3 равна 26 *ккал/г.атом*. Обсуждается вопрос о растворимости Am в жидком NH_3. А. Шатенштейн

63180. **Термоэлектрический эффект в растворах электролитов. III. Сравнение растворов калия в жидком аммиаке с электронным газом Ферми — Дирака. Фрапп, Лепутр** (Effet thermoélectrique en solutions électrolytiques. III. Les solutions potassium-ammoniac liquide comparées au gaz électronique de Fermi — Dirac. Frappe Gérard, Lepoutre Gérard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 3, 242—245 (франц.)

Приложение развитой ранее (часть II, РЖХим, 1957, 11322) теории к эксперим. результатам, полученным для термо-э. д. с. р-ров K в жидком NH_3 (РЖХим, 1957, 40753). Принимается, что в выражении для термо-э. д. с. можно пренебречь всеми членами, кроме члена, зависящего от мол. энтропии S_e электронов в р-ре. Полагая далее, что в этих условиях электроны образуют газ Ферми — Дирака, для них рассчитываются основные термодинамич. функции в зависимости от конц-ии. Вычисленные таким образом значения S_e при T = 240 и 200° K в интервале конц-ий 10^{-3} — 10 *моль/л* сравниваются с эксперим. термо-э.д.с. р-ров K в NH_3 при тех же т-рах и конц-иях. Получаются кривые с совершенно идентичным ходом; некоторые их расхождения вызваны пренебрежением энтропиями переноса электронов в электродах и сольватированных ионов в р-ре. С. Френкель

63181. **Вязкость бинарных систем с хлоралем. IV. V. Удовенко В. В., Хоменко Р. И.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 37—40, № 2, 322—325

IV. Изучены вязкость и плотность бинарных систем хлораля с ацетофеноном, бензофеноном, бензальдегидом и салициловым альдегидом при 25, 50 и 75°. Установлено, что в изученных системах нет резко выраженного взаимодействия компонентов, приводящего к образованию определенного хим. соединения.

V. Исследована вязкость и плотность бинарных смесей хлораля с муравьиноэтиловым эфиром, этиловым эфиром, анизолом и с ацетоуксусным эфиром при т-рах 25—75°. Во всех случаях установлено наличие взаимодействия компонентов, наиболее отчетливо выраженное в смеси с ацетоуксусным эфиром, что обусловлено присутствием в молекуле последнего группы OH. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 57045.
По резюме авторов

См. также: Растворимость 63745, 63850, 63058, 63061, 63363. Термодинамика р-ров 63032, 63040. Термохимия р-ров 63034, 63049, 63050, 63066. Диффузия 62988. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 62977, 62991, 62997, 63067, 63288. Гидролиз, сольволиз 63092, 63093, 63227. Твердые р-ры 62922. Диффузия в тверд. р-рах 62943, 62944. Р-ции свободных радикалов в р-рах 63089

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

63182. **Четвертая электрохимическая конференция в СССР. [1—6 октября 1956 г.] Минц** (Czwarta konferencja elektrochemiczna w SRR. Minc Stefan), Z. Kosmos (Polska), 1957, **B3**, № 1, 95—96 (англ.)

63183. **Измерения электропроводности растворов хлористого натрия и хлористого калия при 25° с помощью постоянного тока. Лим** (Direct current measurements of the conductance of solutions of sodium and potassium chloride at 25° C. Lim H. H.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 4, 443—449 (англ.)

При помощи видоизмененной описанной ранее методики (РЖХим, 1954, 26832) измерены электропроводность (Э) и вязкость (В) водн. р-ров NaCl (0,5—5,4 *M*) и KCl (0,095—4,04 *M*) при 25°. Указано, что главной причиной отклонения Э при высоких конц-иях от вычисленной по ур-нию Дебая — Гюккеля — Онзагера является изменение В р-ра. Показано, что ур-ние для Э, исправленное Фалькенгагеном с учетом изменения В р-ра (РЖХим, 1955, 25859), согласуется с опытом вплоть до высоких конц-ий. С. Майрановский

63184. **Измерение электропроводности двойной системы хлористый барий — хлористый кальций в расплавленном состоянии и анализ условий равновесия измерительного моста. Кочинашвили В. А.**, Сб. Тр. Уфимск. нефт. ин-та, 1956, вып. 1, 181—200

Измерена уд. электропроводность (ϰ) расплавленного $BaCl_2$ (до 1300°) и его смесей с $CaCl_2$ (от 700 до 1100°), применяющихся в электродных соляных ваннах печах. Примененный мост аналогичен схеме Джонса и Джозефса. Сосудом для измерения служила вертикальная кварцевая трубка с впаянным снизу капилляром (диам. 1,2 *мм*) и Pt-электродами в виде дисков. В пределах 500—2000 *гц* изменение частоты не влияет на баланс моста и постоянную сосуда; измерения были выполнены при 1000 *гц*. Для чистого $BaCl_2$ ϰ (в $ом^{-1}\,см^{-1}$): 1000° 2,042; 1050° 2,208; 1100° 2,347; 1150° 2,432; 1200° 2,574; 1250° 2,631; 1300° 2,752. Изотермы ϰ системы $BaCl_2 — CaCl_2$ заметно отклоняются от прямых, однако не имеют каких-либо особых точек. Хотя эта система является простой эвтектической, вид изотерм свидетельствует о сложном молекулярном строении расплава. Б. Марков

63185. **О понятии эквивалентных весов и чисел переноса для амфотерных электролитов, в частности для протолитов. Свенссон** (A discussion on the meaning of equivalent weights and transport (transference) numbers for amphoteric electrolytes, especially protolytes. Svensson Harry), Sci. Tools, 1956, **3**, № 4, 30—35 (англ.)

Отмечается противоречивость обычных определений эквивалента и чисел переноса при их применении к некоторым сложным случаям, особенно к амфотерным электролитам. Предлагается различать понятия относительного или реакционного эквивалента в-ва, определяемого для каждой конкретной р-ции, и абс. или электрохим. эквивалента иона или радикала, определяемого валентностью или зарядом. Предлагается относить числа переноса к таким составляющим, которые в условиях опыта не диссоциируют на более простые частицы. В частности, для протолитов за основные составляющие выбираются частицы, имеющие алгебраически наименьший заряд (напр., для глицина $NH_2 \cdot \cdot CH_2CO_2^-$). Л. Кришталик

63186. **Об окислительном потенциале бихромата. Птицын Б. В., Петров В. Ф.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3233—3239

При 18,0 ± 0,1° измерены окислительные потенциалы водн. р-ров $K_2Cr_2O_7$ (I), содержащих HNO_3 и Cr^{3+} различных конц-ий (при pH 0,15 и 0,90), р-ров I (1/30 *M*) с добавками $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 и CH_3COOH, а также р-ров I с добавками NaOH (pH 0—9). Проведено также потенциометрич. титрование р-ров I р-ром соли Мора. Окислительный потенциал *E* I практически не зависит от конц-ии Cr^{3+}. Величины *E* уменьшаются в ряду $HClO_4 > H_2SO_4 > HNO_3 > CH_3COOH$. Кривые (*E*, pH) в исследованном интервале pH (0—9) для р-ров I с добавками различных к-т примерно параллельны и значительно отклоняются от кривой, соответствующей равновесию $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$. Зависимость (*E*, pH) объяснена на основе предположения о существовании равновесия между соединениями Cr(6+) и Cr(5+) и учета гидролитич. р-ций этих соединений. Экстраполяцией полученных данных для р-ров I с добавками H_2SO_4, HNO_3 и для р-ра $HClO_4 + H_2Cr_2O_7$ найдено *E* = 1,240 *в* при pH 0.
Н. Хомутов

63187. **Неравновесный диффузный двойной слой. Спарнай** (Non-equilibrium diffuse doublelayer. Sparnaay M. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 306—314 (англ.)

С целью оценки возможных отклонений в строении диффузной части двойного электрич. слоя (ДЭС) от теории Гуи-Чапмена при переходе от идеально поляризуемого электрода (Э) к неполяризуемому Э, развита теория ДЭС на плоском Э, учитывающая: 1) наличие постоянного потока жидкости через Э (пористый) и 2) наличие постоянного электрич. поля, перпендикулярного Э. Произведенные вычисления для 1,1-электролитов свидетельствуют о малом влиянии на строение ДЭС протекания через Э постоянного или переменного тока. При большой поляризации Э оценки автора совпадают с полученными ранее результатами (Левич В. Г., Докл. АН СССР, 1949, **67**, 309). И. Зайденман

63188. **К теории строения двойного слоя по Штерну. Дармуа** (Sur la théorie de Stern relative à la structure de la double couche. Darmois Eugène), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1111—1114 (франц.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 45564), в предположении, что адсорбированные на электродах ионы всегда гидратированы и покрывают электрод монослоем плотнейшей упаковки, из литературных данных по дифференциальной емкости Hg-электрода в 10^{-3} н. HCl найдено, что в адсорбционном слое Cl^--ионов один гидратированный ион Cl^- приходится примерно на 200 A^2 поверхности электрода. Оценены плотности зарядов в адсорбционной и в диффузной частях двойного слоя в различных случаях. И. Зайденман

63189. **О влиянии концентрации поверхностно-активных веществ на потенциал десорбции. Досс, Гупта** (On the effect of concentration of surface active substances on desorption potential. Doss K. S. G.,

Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 2, 102—103 (англ.)

Для объяснения наблюдавшейся ранее (РЖХим, 1955, 36951) зависимости потенциалов десорбции (φ (дес.)) органич. в-в с поверхности Hg-электрода от их конц-ии (C) используется ур-ние Эйринга $\theta/(1-\theta) = k_1 C \exp(\varepsilon/kT)$ и принимается, что теплота адсорбции (ε), достигающая своего максим. значения (ε_0) при φ нулевого заряда поверхности, уменьшается с отклонением φ на величину, пропорциональную ε_0. Считая, что при $\varphi = \varphi$ (дес.) доля покрытой поверхности $\theta = 0{,}5$, автор получает соотношение $(d\varphi_{дес}/d \ln C) = (kT/\varepsilon_0 k_2)$, из которого следует, что для в-в с малыми значениями ε_0 должна наблюдаться резкая зависимость φ (дес.) от C, тогда как при больших ε_0 значение φ (дес.) практически постоянно. М. Лошкарев

63190. **Кинетика электродных процессов как многомерная проблема. Хинэ** (The poly-dimensional problem on electrode reaction process. Hine Fumio), Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ., 1953, **15**, № 1, 41—70 (англ.)

Кинетика электродного процесса рассматривается с точки зрения взаимодействия и наложения друг на друга различных «обобщенных потоков» — диффузионных, миграционных, гидродинамических и т. п. Подробно рассмотрен случай плоского электрода в ламинарном, параллельном ему потоке электролита. Приведены данные соответствующих поляризационных измерений в р-рах $CuSO_4 + H_2SO_4$. И. Зайденман

63191. **Восстановление на струйчатом ртутном электроде. II. Кривые сила тока — напряжение. Уивер, Парри** (Reduction at the streaming mercury electrode. II. Current-voltage curves. Weaver J. R., Parry R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5542—5550 (англ.)

В продолжение работы (сообщение I, РЖХим, 1955, 28591) показано, что для истолкования поляризационных кривых на струйчатом электроде (СЭ) можно пользоваться ур-ниями, выведенными для идеального СЭ (который имеет постоянный радиус и постоянную поверхностную скорость). Показано, что для получения согласия с данными опыта (обратимое восстановление Cd^{2+}, Tl^{+} и Pb^{2+} на СЭ) необходимо учитывать различие в плотности тока (и потенциале) вдоль СЭ, вызываемое неодинаковым омич. падением напряжения между разными участками СЭ и вспомогательным электродом, а также учитывать наличие слоя р-ра вокруг СЭ, увлекаемого струей после выхода ее за поверхность основного р-ра, приводящее к увеличению фактич. длины СЭ. Для необратимого процесса восстановления Zn^{2+} в р-рах KCl (0,1—0,9 *M*) определены константы скорости при равновесном потенциале и значения коэф. α и β. С. Майрановский

63192. **О природе тормозящего действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы. I. Разряд одновалентных ионов. Крюкова А. А., Лошкарев М. А.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2236—2243 (рез. англ.)

Изучено влияние трибензиламина (I) на катодное выделение Tl на капельном Hg-электроде и установлено, что образование адсорбционного слоя I приводит к резкому торможению р-ции, проявляющемуся в широком интервале конц-ий солей Tl (0,002—0,1 н.) и фона (1—17 н. H_2SO_4). Возникающий при этом сдвиг волны Tl в отрицательную сторону наблюдается не только в сернокислых, но и в сульфаминовых и кремнефтористо-водородных р-рах. Аналогичное, хотя и несколько меньшее действие оказывает I на разряд ионов Ag^{+}. Полученные данные подтверждают, что р-ции с одноэлектронным механизмом затормаживаются адсорбционной пленкой так же, как и многоэлектронные р-ции (Лошкарев М. А., Крюкова А. А., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 731). Критически рассмотрено представление Я. Гейровского (РЖХим, 1956, 12521) о механизме действия органич. поверхностно-активных в-в на электродные процессы. М. Лошкарев

63193. **Восстановление шестивалентного хрома на вращающемся платиновом электроде. Проницаемость образующейся пленки. Кольтгофф, Шамс-эд-Дин** (Reduction of hexavalent chromium at the rotated platinum electrode. Permeability of the film formed. Kolthoff I. M., Shams El Din A. M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 11, 1564—1568 (англ.)

При восстановлении Cr (6+) до Cr (3+) на вращающемся Pt-электроде поляризационные кривые (ПК) в 10^{-3} и 10^{-2} н. HCl имеют своеобразный горб, исчезающий при снятии обратного хода ПК. Подъем тока на ПК связывается с возникновением пленки на электроде, последующее падение тока — с тем, что пленка препятствует дальнейшему восстановлению Cr (6+). В более кислых р-рах (0,1—5 н. HCl и H_2SO_4) на ПК наблюдаются нормальные волны, высоты которых пропорциональны конц-ии $Cr_2O_7^{2-}$. Кол-во электричества, необходимое для образования пленки, соответствует мономолекулярному слою Cr(3+). Предполагается, что причиной образования пленки, которая состоит из $Cr(OH)_3$, является недостаток ионов H^{+} у поверхности электрода. Исследовалось влияние электролитически образованной пленки $Cr(OH)_3$ на р-ции восстановления Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cu^{+}, Ce^{4+}, MnO_4^{-}, J_2, Tl^{+}, Ag^{+} и O_2 и окисления J^{-}, Fe^{2+} и Tl^{+}; р-ции для Fe^{3+} и Fe^{2+} полностью подавляются при наличии пленки, для Ag^{+} и Tl^{+} — остаются без изменений, остальные р-ции занимают промежуточное положение. Г. Флорианович

63194. **Влияние температуры на скорость электрохимических процессов. Измайлов А. В.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2813—2819

В интервале т-р 20—90° ранее описанным (Измайлов А. В., Горбачев С. В., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 296) и частично видоизмененным в данной работе методом изучалась кинетика электроосаждения Ag и Cu из водн. р-ров их комплексных (цианистых, роданистых, оксалатных) солей, а также вязкость η этих р-ров. Опытные данные по кинетике электроосаждения приведены в виде кривых зависимости плотности тока i от потенциала поляризации ΔE и ($\lg i$, $(1/T)$). Для различных ΔE при помощи ур-ния $\lg i = \text{const} - (A$ (эфф.)$/2{,}3\ RT)$ вычислены A (эфф.) (по терминологии автора — эффективные энергии активации), которые приведены в виде кривых (A(эфф.), ΔE). Величины A (эфф.) уменьшаются с возрастанием ΔE и при высоких ΔE приближаются к значениям 3—4 *ккал*. При помощи ур-ния $\eta = \eta_0 \exp(-A/RT)$ вычислены и приведены в таблицах величины A. Обсуждена связь A (эфф.) и констант нестойкости соответствующих комплексных ионов. Н. Хомутов

63195. **Водородный электрод как двухкратный электрод. Нагель, Вендлер** (Die Wasserstoffelektrode als zweifache Elektrode. Nagel K., Wendler F.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1064—1072 (нем.)

Поскольку катодное выделение водорода может происходить по двум р-циям — из иона водорода (α) и из молекулы воды (β), автор рассматривает водородный электрод как 1,2-кратный электронный электрод (Lange E., Nagel K., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 1938, **44**, 792; РЖХим, 1955, 5342). Термодинамич. и кинетич. свойства водородного электрода рассмотрены с учетом р-ции нейтр-ции, связывающей компоненты р-ций α и β. Подробно рассмотрен случай концентрационной поляризации по ионам H^{+} и OH^{-}. Эксперим. данные по катодной и анодной поляризации платинир. Pt-электрода в р-рах 0,1 *M* Na_2SO_4, содержащих 10^{-4} *г-экв/л* H^{+} или OH^{-}, хорошо согласуются с

теорией, тогда как для р-ров с более низкими конц-иями ионов H^+ или OH^- согласие с теорией хуже. Л. Кришталик

63196. Поведение молибдена при катодной поляризации и влияние анионов на перенапряжение водорода на этом металле. Халифа, Исса (The behaviour of molybdenum on cathodic polarisation with reference to the effect of anions on its hydrogen overpotential. Khalifa H., Issa I. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 9, 635—640 (англ.)

Измерено перенапряжение водорода (η) на спектрально чистых Mo-электродах в чистых р-рах HCl (0,003—5,9 н.) и NaOH (0,1 н.) и в тех же р-рах с добавками (0,05—0,1 н.) фталатов, боратов, фосфатов и нитратов в интервале i $1 \cdot 10^{-5} - 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. В чистых р-рах HCl зависимость (η, lg i) выражается прямыми с коэф. наклона (b) 0,05—0,06 *в* при низких i и 0,065—0,116 *в* при $i > 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ *а/см²*. В области конц-ий HCl 4,0—0,1 н. $(d\eta \mid dpH) = -29$ *мв*, при более низких конц-иях HCl $(d\eta \mid dpH) = +60$ *мв*. В 0,1 н. NaOH *в* = 0,072—0,092 *в*. В случае кислых р-ров добавление фосфата и бората не влияло на η, однако в р-рах HCl + борат с pH > 7 коэфф. b равен 0,129—0,132 и 0,193 *в* соответственно при низких и высоких i. При pH 12 добавление боратов или фосфатов приводило к повышению *в* до 0,1—0,082 *в*. Сделан вывод, что в р-рах HCl с конц-ией > 0,5 н. выделение H_2 контролируется на части электродной поверхности разрядом ионов H^+, а на другой ее части р-цией $2H \rightarrow H_2$. В разб. р-рах HCl такой механизм сохраняется только в области низких i, а при высоких i р-ция лимитируется стадией разряда H^+-ионов. Предполагается, что влияние анионов связано с их специфич. адсорбцией на поверхности электрода. Я. Колотыркин

63197. О растворении окислов в разбавленных кислотах. К электрохимии ионных кристаллов. Энгелль (Über die Auflösung von Oxyden in verdünnten Säuren. Ein Beitrag zur Elektrochemie der Ionenkristalle. Engell H. J.), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, 7, № 3-4, 158—181 (нем.)

С электрохим. точки зрения особенность хим. растворения ионных кристаллов (ИК) в р-рах электролитов состоит в том, что анодный и катодный токи равны друг другу при любом потенциале (ε) кристалла. Развита теория растворения ИК типа AB как процесса, состоящего в одновременном протекании электрохим. р-ций: $A^+{}_{(кр)} \rightarrow A^+{}_{(р\text{-}р)}$ и $B^-{}_{(кр)} \rightarrow B^-{}_{(р\text{-}р)}$ Рассмотрены два случая: 1) оба процесса необратимы. 2) один из процессов обратим. Получены ур-ния для зависимости между скоростью растворения (J) ИК и ε. Приведен и обсужден эксперим. материал по проверке полученных закономерностей путем исследования зависимости J от ε при растворении FeO, Fe_3O_4 и CuO в разб. р-рах H_2SO_4 и HCl при различных т-рах. Из величин $d\,\varepsilon/d \ln J$ и из сравнения с диаграммой (ε, pH) найдено, что для FeO и Fe_3O_4 в H_2SO_4 имеет место случай 1, а поведение FeO в 1 н. HCl близко к случаю 2. И. Зайденман

63198. Об окислении меди в водных растворах бихромат калия — серная кислота. Милютин Н. Н., Шултин А. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 346—352

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 50852) изучалась зависимость скорости растворения (v) Cu от стационарного потенциала φ в 1,0—3,0 н. H_2SO_4, содержащей 0,011—0,44 *M* $K_2Cr_2O_7$, при 25 и 35°. Показано, что в р-рах 1,0 н. $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ (0,011—0,100*M*) имеет место зависимость $\varphi = 0{,}195 + +0{,}056 \lg v$ *в*. При более высоких конц-иях $K_2Cr_2O_7$ наблюдается торможение р-ции, которое, по мнению авторов, обусловлено образованием труднорастворимых продуктов. Торможение не снимается перемешиванием р-ра и устраняется при увеличении конц-ии H_2SO_4 до 3,0 н. Температурный коэф. v равен 1,40. Показано, что зависимость между lg v и φ для р-ров различных окислителей, а также при анодной поляризации Cu в 2,0 н. H_2SO_4 может быть выражена одним и тем же ур-нием. И. Киселева

63199. Кинетика и механизм процессов цементации. I. Модельный цементационный элемент свинец-цинк. Сендзимир И., Павелкова М. II. Влияние продуктов цементации на кинетику процесса. Сендзимир И., Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, 4, № 10, 709—713; 715—720

I. Исследован процесс осаждения Pb цинком из хлористого р-ра ($PbCl_2$ в 20%-ном NaCl) в элементе Zn|Pb с пористой диафрагмой (РЖХим, 1957, 37284). Показано, что сила тока в системе резко увеличивается со временем, проходит через максимум, а затем уменьшается, причем сила тока в максимуме $i_м$ тем выше, а время достижения максимума тем меньше, чем больше конц-ия Pb^{2+}. Предложены эмпирич. ур-ния для зависимости $i^м$ от исходной конц-ии Pb^{2+} и величины поверхности (F) катода. На кривых зависимости потенциалов E Pb- и Zn-электродов от времени наблюдаются минимумы.

II. Дается теоретич. обоснование экспериментально установленной зависимости $i_м$ от начальной конц-ии металла в электролите и от F и зависимости времени достижения $i_м$ от F при осаждении Pb цинком, исходя из закона Фарадея и допущения о том, что процесс цементации лимитируется стадией диффузии ионов осаждаемого металла. Объясняются причины появления плато на кривых (i, t) и (E, t) при высокой конц-ии Pb^{2+} в электролите на основании анализа поляризационных кривых. З. Соловьева

63200. Фотогальванический эффект на закиси меди. Лобанова З. Е., Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1954, 29, № 3, 98—113

Исследовалось влияние природы и конц-ии электролита (KCl, NaCl, KBr, NaBr — до 1 н., KJ, NaJ — до 1,5 н.), добавок органич. в-в (фенол, пиридин, гидрохинон, *п*-фенилендиамин), т-ры (20—90°) и способа приготовления электродов из Cu_2O (окисление Cu в печи или пламени и в р-рах электролитов, с различной последующей обработкой) на фотогальванич. процессы на этих электродах. Определялись величины фототоков на поляризованных и неполяризованных электродах, а также темновые потенциалы и фотопотенциалы и их изменение во времени. Наблюденные явления связываются с протеканием адсорбционных процессов на поверхности Cu_2O. Адсорбция галоидных ионов на Cu_2O, а также добавки органич. в-в приводят к фотоэффекту положительного знака. Фотоэффект отрицательного знака может быть обусловлен адсорбцией молекул воды или O_2. Г. Флорианович

63201. Фотогальванический эффект на двуокиси титана. Лобанова З. Е., Зап. Ленинград. горн. ин-та, 1954, № 3, 114—130

Исследовались фотогальванич. эффекты на электроде из TiO_2 в р-рах KCl и NaOH. Показана важная роль адсорбционных процессов на поверхности TiO_2. В ряде случаев на TiO_2 наблюдались фотоэффекты обоих знаков. Показано, что каждый из этих эффектов протекает независимо от другого. Фотоэффект отрицательного знака наблюдается в разбавленных р-рах KCl и в р-рах NaOH при облучении светом с длиной волны не выше 4300 Å; этот эффект объяснен фотопроводимостью TiO_2 и разрядом ионов, образующих двойной электрич. слой (Веселовский В. И., Ж. физ. химии, 1947, 21, 983). Предполагается, что фотоэффект положительного знака в р-рах KCl связан с сенсиби-

лизированным окислением адсорбированных ионов Cl− в присутствии O_2. Аналогичным образом объясняется положительный фотоэффект в р-рах некоторых органич. в-в (*n*-амидофенол, глюкоза, муравьиная к-та). Г. Флорианович

63202. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на платиновом электроде с помощью изотопа кислорода O^{18}. Розенталь К. И., Веселовский В. И., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 637—639

При помощи масс-спектрометра изучался изотопный состав кислорода, выделяющегося из р-ра 1 н. H_2SO_4 на платинированном Pt-аноде, предварительно анодно-поляризованном в течение 5—6 час. при постоянном потенциале E в 1 н. H_2SO_4, обогащенной O^{18}. Первые порции газа, выделяющегося на электроде после начала электролиза в 1 н. H_2SO_4 с обычным изотопным составом при $E = 1{,}8$—$1{,}9$ *в*, имеют повышенное содержание O^{18}, если предварительный электролиз проводился при $E = 1{,}8$—$1{,}9$ *в*, и нормальный изотопный состав в том случае, когда предварительный электролиз проводился при $E = 0{,}8$—$1{,}2$ *в*. Повышенное содержание изотопа O^{18} в анодном кислороде авторы рассматривают как результат участия в электрохим. р-ции выделения кислорода высших кислородных соединений Pt типа $PtO_{\dot{}}O]_n$, обогащенных O^{18} во время предварительной анодной поляризации (РЖХим, 1954, 35691; 1956, 39187). Поверхностные кислородные соединения Pt, образованные при $E = 0{,}8$—$1{,}2$ *в*, по-видимому, не участвуют в процессе выделения O_2. Предполагается, что электролитич. выделение кислорода на Pt протекает по схеме $PtPtO\dot{}O] + H_2O \rightarrow PtPtO + O_2 + 2H^+ + 2e$. Н. Хомутов

63203. Об электросинтезе тетраацетата свинца. Фиошин М. Я., Гуськов В. А., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 303—306

Изучался процесс электросинтеза тетраацетата свинца (I) в р-рах ацетатов Pb (II) и K (III) в безводн. CH_3COOH на гладком Pt-аноде. На поляризационных кривых, снятых при 25 и 70°, обнаруживается перегиб, связанный, по мнению авторов, с экранированием поверхности анода пленкой I. Крит. плотность тока D_a, при которой наблюдается перегиб и начинается быстрое возрастание потенциала, тем выше, чем выше т-ра и конц-ия II и чем ниже конц-ия III. Исследована зависимость выхода по току (ВТ) I от кол-ва пропущенного электричества (Э) и состава электролита при $D_a = 0{,}03$ *а/см²* и 85° (при 25° ВТ очень низок). Рост конц-ии II и снижение конц-ии III повышает ВТ. В начале электролиза ВТ достигает 99% (в р-ре 2,1 н. II + 0,52 н. III), однако он быстро снижается и составляет ~ 15% при пропускании 50% от теоретич. кол-ва Э. Повышение D_a (при $D_a > 0{,}03$ *а/см²*) приводит к снижению ВТ. В оптимальных условиях при пропускании 25% от теоретич. кол-ва Э средний ВТ равен 80%. С. Кругликов

63204. Анодные реакции. I. Электросинтез этана по Кольбе с применением переменного тока. Вильсон, Липпинкотт (Anodic reactions. I. Kolbe electrosynthesis of ethane using alternating current. Wilson Christopher L., Lippincott William T.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 672—675 (англ.)

В интервале т-р 0—95° изучался электросинтез Кольбе р-ров ацетата калия в воде, в этиленгликоле, в метаноле и в ледяной уксусной к-те, содержащей H_2SO_4, с применением проволочных Pt-электродов и переменного тока (60 *гц*). Определялся состав газа и выход по току (ВТ) продуктов окисления как функция плотности тока, т-ры и содержания добавок (катализаторов разложения H_2O_2 — ионов Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, а также фурана, бензола, анизола). Результаты применения переменного тока качественно аналогичны результатам, полученным при применении постоянного тока, но в первом случае ВТ этана на 30—40% меньше, а крит. плотности тока больше. Наилучшей средой для получения этана является р-р H_2SO_4 в лед. уксусной к-те. Добавки ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} не оказывают существенного влияния на ход электролиза, а добавка фурана значительно увеличивает ВТ продуктов окисления. Н. Хомутов

63205. О первичном выделении натрия при электролизе криолит-глиноземных расплавов. Антипин Л. Н., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 73—75

Проводился электролиз расплава NaF — AlF_3 (46 мол.% AlF_3) при 890°. Катод — Mo-проволока, анод — стенки графитового тигля. При плотности тока 1 *а/см²* на катоде через 20 мин. обнаружена настыль, состоящая из 92% NaF и корольков Al. Предполагается, что при электролизе прикатодный слой обогащается Na, который металлотермически восстанавливает Al из расплава. Б. Лепинских

63206. Аноды из двуокиси урана в расплавленном хлоридном электролите. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 295—299

Описана методика изготовления анодов из UO_2, примененных при электролизе расплавленных хлоридов Li и K при 650°. При плотностях тока (I) 0,001—1 *а/см²* они растворяются в электролите, образуя ионы UO_2^{2+} со 100%-ным выходом по току. При $I < 0{,}05$ *а/см²* потенциал анода незначительно меняется, лежит на 0,57 *в* отрицательнее потенциала Cl_2-электрода и определяется конц-ией UO_2^{2+} в электролите. При $I > 0{,}05$ *а/см²* наблюдается значительная поляризация. Б. Лепинских

63207. Линейные искажения из-за наличия нескольких RC-элементов как источник ошибок при осциллографических исследованиях, в частности в полярографии. Фильберт, Шваб (Lineare Verzerrungen durch mehrere RC-Glieder als Fehlerquelle bei oszillographischen Untersuchungen, insbesondere in der Polarographie. Philberth K., Schwab G.-M.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 2, 266—276 (нем.)

Теоретически и экспериментально исследованы линейные искажения (И) в двухступенчатом усилителе на сопротивлениях, имеющем 3 RC-элемента с низкими и 3 RC-элемента с высокими сопротивлениями. Использовались сигналы с частотой (f) от 10 до 1600 *гц*, получающиеся при сложении синусоиды и трапецеобразной волны с одинаковыми f. Найдено, что при высоких f из-за И происходит смазывание кривой и сдвиг ее к отрицательным потенциалам E, при низких f — сдвиг к положительным E с сохранением формы кривой. Показано, что при осциллографич. записи полярографич. кривых (E, t) (Heyrovský J., Disc. Faraday Soc., 1947, **1**, 212) при высоких f имеют место линейные И, приводящие к смазыванию ступенек и смещению одной ступеньки относительно другой вдоль оси E. При $f = 50$ *гц* И нет, при $f = 10$ *гц* наблюдаются небольшие И. С. Майрановский

63208. О ртутном электроде, период капания которого регулируется газовыми пузырьками. Трифонов (Върху един живачен електрод с регулирано от газови мехури капене. Трифонов Ас.) Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1956, **4**, 379—393 (болг.; рез. русск., нем.); Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 2, 13—16 (нем., рез. русск.)

Путем наблюдения за движением взвеси порошка сплава «электрон» показано, что конвекция р-ра, вы-

зываемая поднятием пузырьков газа (ПГ) у капельного электрода (КЭ) с периодом капания (τ), регулируемым ПГ, имеет центральную симметрию, ось которой совпадает с капилляром КЭ. Измерения зависимости силы тока (i) восстановления Cd^{2+} от времени (t) в течение жизни одной капли показали, что при разных τ в начальный период ($t < 1,2$ сек.) i определяется конвекцией; при $t > 1,2$ начинает преобладать диффузионная подача в-ва. Показано также, что радиус капель КЭ не влияет на скорость движения р-ра у КЭ. С. Майрановский

63209. Каталитические электродные реакции в полярографии. VI. Катализ восстановления перекиси водорода ионами железа в щелочной среде. Бржезина (Katalysované elektrodové reakce v polarografii. VI. Katalysa redukce peroxydu vodíku ionty železa v alkalickém prostředí. Březina Miroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 1899—1907 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 339—348 (нем.; рез. русск.)

В конц. р-рах гидроокисей щел. металлов наблюдается разделение волны H_2O_2 и при более положительных E образуется новая волна, возрастающая с повышением конц-ии гидроокиси за счет остатка волны H_2O_2. Показано, что эта волна обусловлена не диссоциацией H_2O_2 и не образованием радикалов, а присутствием следов Fe в р-ре. Эта волна имеет каталитич. характер и связана с регенерацией $Fe(2+)$ до $Fe(3+)$ перекисью водорода. Вычислена константа скорости р-ции $Fe(2+)$ с H_2O_2 в 0,5*M*KOH (10^8 *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$). Высокие конц-ии желатины вызывают понижение каталитич. волны до ее полного исчезновения. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 15718. P. Zuman

63210. Полярографические исследования солей редкоземельных элементов и их систем с некоторыми комплексообразователями. Якубсон С. И., Костромина Н. А., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 349—354

Изучено полярографич. поведение хлоридов La, Ce, Nd и Sm и сульфата Nd в водн. р-рах без фона и на фоне $(CH_3)_4NJ$. Для всех р-ров наблюдается одна волна, соответствующая, судя по наклону прямой $[\lg[i/(i_d - i)], E]$ (55—70 *мв*), одноэлектронному восстановлению; волна восстановления до металла не обнаружена (Заринский В. А., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 662); при конц-ии солей $4 \cdot 10^{-3}$ *M* значения $E_{1/2}$ (по насыщ. к. э.) равны соответственно: $LaCl_3$ —1,81; $CeCl_3$ —1,76; $NdCl_3$ —1,83; $Nd_2(SO_4)_3$ —1,77; $SmCl_3$ —1,74 *в*. При добавлении $(CH_3)_4NJ$ заметного сдвига $E_{1/2}$ не наблюдается, что указывает на отсутствие комплексообразования. Высоты волн пропорциональны конц-иям. При добавлении солей лимонной и винной к-т волны Nd и Ce исчезают. С. Жданов

63211. Полярографическое поведение некоторых ненасыщенных дикетонов типа R·CO·CH = CH·CO·R. Рыволова (Polarografické chování některých nenasycených diketonů typu R·CO·CH = = CH·CO·R. Ryvolová Anna), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 1918—1924 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1114—1121 (нем.; рез. русск.).

Сложные эфиры дикетодикарбоновых к-т с диацетилэтиленом (I) и с дибензоилэтиленом (II) дают во всем диапазоне pH сравнительно положительную полярографич. волну, соответствующую двухэлектронному восстановлению (В) этиленовой связи. О необратимости указанного В свидетельствуют результаты попыток хим. В и характер осциллографич. кривых $[(dV/dt), V]$. Вторая волна, расположенная приблизительно на 1,0 *в* отрицательнее, которая появляется в среднем диапазоне pH и имеет форму максимума, приписана каталитич. выделению водорода. В кислых р-рах В *цис*-форм происходит при потенциалах на ~ 150 *мв* более отрицательных, чем В *транс*-форм. $E_{1/2}$ более положительной волны для всех исследованных эфиров одинаков, не зависит от числа метиленовых групп в алифатич. цепи и близок к $E_{1/2}$ В I и II. P. Zuman

63212. О полярограммах метиленового синего и толуидинового синего, в частности, о вызываемых ими каталитических волнах водорода. Индзука (Methylene blue 及び Toluidine blue のポーラログラム, 特にその接觸水素波について. 飯塚夫幹), 電氣化學 Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 12, 567—571 (японск.; рез. англ.)

Метиленовый синий (I) и толуидиновый синий (II) в фосфатных буферных р-рах в присутствии 0,1 н. KNO_3 и 0,02% желатины (III) дают по три волны; 1-е («аномальные») с $E_{1/2}$ для I при pH 6,6 от —0,143 до —0,101 *в* и для II от —0,150 до — 0,102 *в* (норм. к. э.). I (пр.) 1-х волн падают с ростом конц-ии C деполяризатора. 2-е волны с $E_{1/2}$ =—0,240 (I) и —0,260 *в* (II) растут почти пропорционально C. 3-и волны («каталитич. волны водорода» (КВВ) растут с C по закону, аналогичному изотерме адсорбции, их $E_{1/2}$ при этом сдвигаются к положительным E. С повышением pH $I_{пр}$ КВВ падает (достигая нуля при pH 8,2). Добавление III сдвигает $E_{1/2}$ КВВ к отрицательным E и снижает I (пр.) КВВ, однако при $C_{III} > 0,02\%$ (для КВВ I) и $C_{III} > 0,005\%$ (для КВВ II) I (пр.) перестает зависеть от C_{III}. Увеличение конц-ии KNO_3 не влияет на $E_{1/2}$ КВВ и немного снижает их I (пр.). С. Майрановский

63213. Исследование фоточувствительного несамостоятельного низкочастотного электрического разряда. Кхосла (On the studies of photo-sensitive non-selfmaintained low frequency electric discharge. Khosla B. D.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 3-4, 238—253 (англ.)

Изучалась фоточувствительная природа низкочастотного (50—500 *гц*) электрич. разряда (Р) в электроотрицательных газах и парах (J_2 и др.). В то время как при самостоятельном Р внешняя радиация уменьшала ток, протекающий через систему, в области несамостоятельного Р разряд мог быть инициирован светом с энергией квантов много меньшей, чем энергия, необходимая для ионизации газа как находящегося в разрядном промежутке, так и адсорбированного на стеклянной поверхности. Обсуждаются различные возможные механизмы фоточувствительности низкочастотного Р. Ю. Емельянов

См. также: Электроосаждение металлов 64020, 64029, 64042. Коррозия 65189, 65191, 65193, 65196, 65227. Полярография 63291, 63367, 63781, 63784. Хим. источники тока 64003—64005. Методика электрохим. измерений 63852—63856. Ионообменные мембраны 63236, 63237.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

63214. Адсорбция метана сажей и углем выше и ниже критической температуры. Киселев А. В., Сабиров Ф. З., Эттингер И. Л., Яновская М. Ф., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 1, 129—132

На активном угле БАУ и канальной саже (КС) с уд. поверхностью $S = 150$ *м*^{2}/*г* изучена адсорбция (А) CH_4 весовым методом при 30° и давлении $p \leqslant 120$ *ат*,

а также объемным методом при —161° и вплоть до насыщения. Изотермы адсорбции (ИА) CH_4 при 30° проходят через максимум при 70 *ат* в случае КС и при 50 *ат* в случае БАУ. Из первой ИА вычислены толщина адсорбированного слоя $\tau = 6{,}4$ А и площадка, занимаемая молекулой CH_4 в этом слое, $A = 14$ A^2. Эти величины указывают на частичное проникновение CH_4 внутрь частиц КС при таких высоких давлениях. Авторы предлагают ур-ние ИА газа при высоких давлениях, аналогичное ур-нию В. К. Семенченко для А из конц. р-ров (Коллоидн. ж., 1947, 9, 125). Это ур-ние лучше передает опыт, чем ур-ние Ленгмюра, поскольку предельная величина А определяется более строго. Путем сопоставления величин А CH_4 на КС и БАУ оценена *S* последнего, равная 500 $м^2/г$.
Ю. Эльтеков

63215. Селективная полярная адсорбция. Динтенфасс (Selective polar adsorption. Dintenfass Leopold), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 2, 154—155; Chemistry and Industry, 1957, № 8, 560 (англ.)

Изучена адсорбция полярных органич. молекул из органич. р-рителей на поверхности рутила, талька, сульфата бария и ряда других пигментов и наполнителей. Полярная адсорбция, промежуточная по типу между физ. адсорбцией и хемосорбцией, обратима и зависит только от природы полярной группы адсорбируемого в-ва, но не от длины углеводородной цепи. В-ва с одинаковыми полярными группами адсорбируются на одних и тех же участках поверхности в кол-вах, пропорциональных их мол. конц-иям в р-ре. Соединения с различными полярными группами — к-ты, спирты и фенолы, металлич. мыла, первичные амины, эфиры — адсорбируются одновременно и независимо на разных активных участках поверхности. Каждый пигмент можно характеризовать размером, числом и типом отдельных участков его поверхности, способных адсорбировать в-ва с определенными полярными группами. Индивидуальная характеристика полярных групп связана с их дипольным моментом. Селективная полярная адсорбция возможна лишь в тех случаях, когда активные участки поверхности сорбента соответствуют полярным группам адсорбируемого в-ва.
И. Слоним

63216. Об адсорбционных свойствах крахмала. Назаров В. И. В сб.: Поверхностные хим. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, 268—270

63217. Динамический метод исследования структуры и удельной поверхности адсорбентов. Быков В. Т., Преснякова О. Е., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 677—680

Метод мол. щупов М. М. Дубинина видоизменен с целью применения его в динамич. условиях при скоростях потока р-ра, обеспечивающих достижение адсорбционного равновесия. В качестве щупов применены фенол, бензиловый спирт и тимол, а р-рителя — CCl_4. Установлена обратная линейная зависимость величин адсорбции (в примененных условиях — мономолекулярной) от величин посадочных площадок щупов и числа атомов С в молекуле. Метод позволяет просто и быстро (2—4 часа) определять уд. поверхность адсорбента и его структурный тип. Предложенным методом исследована пористая структура 32 природных сорбентов Дальнего Востока.
З. Высоцкий

63218. Исследование пористости твердых тел. II. Замечания о методах расчета распределения пор и о форме изотерм. Имелик, Франсуа-Россетти (Etude de la porosité des solides. II. Remarques sur les méthodes de calcul de distribution des pores et sur la forme des isothermes. Imelik Boris, François-Rossetti Jeannine), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 153—158 (франц.)

Сравнены различные методы расчета распределения пор по радиусам на основании эксперим. изотерм адсорбции газов на пористых в-вах. Отмечено, что в случае применения ур-ния Кельвина очень важно для внесения поправок знать толщину адсорбционной пленки *d* для каждой точки изотермы. Сделан вывод, что при массовых расчетах наилучшим является простейший метод Пирса (РЖХим, 1954, 14336), дающий достаточно точные результаты, если *d* вычислять по ф-ле $d = 4{,}3[5/\ln(p/p_s)]^{1/3}$ А. Полученный вывод применен к анализу изотерм адсорбции различных типов (по Брунауэру). Часть I см. РЖХим, 1954, 39330.
З. Высоцкий

63219. Изучение взаимодействия реагентов с минералами при флотации методом микроавторадиографии. Плаксин И. Н., Зайцева С. П., Старчик Л. П., Третьяков О. В., Тюрникова В. И., Шафеев Р. Ш., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 3, 313—316

Описано несколько методов микроавторадиографич. исследования взаимодействия реагентов с минералами в процессе флотации. Авторадиограммы частиц PbS, предварительно обработанных р-ром этилксантогената (I), содержащего радиоактивный изотоп S^{35}, показали наличие неравномерного распределения I с избирательным образованием его полислоев на отдельных участках поверхности. Для выяснения колич. распределения I между минералами флотационной пульпы применен метод подсчета агрегатов зерен восстановленного Ag при действии излучения I, покрывающего поверхность частиц, погруженных в фотоэмульсию. Наибольшая разрешающая сила и высокая чувствительность достигаются при использовании метода мокрой авторадиографии Гомберга (Gomberg H., Nucleonics, 1951, 9, № 4). Этим методом прослежено распределение I на частицах PbS, а также на частицах $CuFeS_2$, извлеченных в концентрат при флотации I и сосновым маслом. Полученные с помощью микроавторадиографии данные подтвердили наличие неоднородного, мозаичного распределения собирателя.
М. Липец

63220. Активация и дезактивация сфалерита ионами Ag и CN. Годен, Фюрстенау, Турканис (Activation and deactivation of sphalerite with Ag and CN ions. Gaudin A. M., Fuerstenau D. W., Turkanis M. M.), Mining Engng, 1957, **9**, N 1, 65—69 (англ.)

Методом радиоактивных индикаторов исследована активация сфалерита (I) (фракция 65/100 меш) ионами Ag^+, происходящая благодаря обмену иона Zn^{2+} в решетке I на 2 иона Ag^+. Показано, что обмен пропорционален логарифму времени контакта. Толщина образующейся пленки Ag_2S определялась по изменению окраски частиц I; при полном почернении частиц толщина пленки ~ 60 А. Дезактивация I, покрытого пленкой Ag_2S, проводилась с помощью NaCN в атмосфере N_2 и O_2. Показано, что NaCN предотвращает активацию I путем регулирования отношения $[Zn^{2+}]/[Ag^+]^2$ в р-ре. Если это отношение $> 10^{26}$, извлечение Ag из р-ра практически прекращается. М. Липец

63221. Хроматографические методы. Смит (Chromatographic methods. Smith J. W.), Sci. Progr., 1957, **45**, № 178, 259—269 (англ.)

Изложение принципов важнейших хроматографич. методов.
Н. Ф.

63222. Хроматография газов и паров. Фосс, Хессенауэр (Die Chromatographie von Gasen und Dämpfen. Voss Gerhard, Hessenauer Fritz), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 3, 161—163 (нем.)

Краткое изложение современного состояния вопроса.
Н. Ф.

63223. **Газовая хроматография. Нокс** (Gas chromatography. Knox John H.), Sci. Progr., 1957, **45**, № 178, 227—244 (англ.)
Обзор. Библ. 25 назв. Н. Ф.

63224. **Газовая хроматография, ее успехи за последние годы. Бэрфут, Керра** (Gas chromatography. A review of recent progress. Barefoot R. R., Currah J. E.), Chem. in Canada, 1957, **9**, № 3, 68, 70, 72 (англ.)
Обзор. Библ. 36 назв. Н. Ф.

63225. **Газовая хроматография. Хорн, Швенк, Хахенберг** (Über die Gaschromatographie. Horn O., Schwenk U., Hachenberg H.), Brennstoff-Chemie, 1957, **38**, № 7-8, 116—120 (нем.)
Краткое изложение вопроса. Н. Ф.

63226. **Фокусированный ионный обмен. I. Принцип и упрощенная теория. Шумахер. II. Быстрый качественный анализ катионов. III. Быстрое разделение радиоактивных индикаторов. Шумахер, Штрейф** (Über fokussierenden Ionenaustausch. I. Prinzip und einfache Theorie. Schumacher Ernst. II. Qualitative Schnellanalyse von Kationen. III. Schnelltrennung von radioaktiven Indikatoren. Schumacher Ernst, Streiff Hans Jakob), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 221—228, 228—233, 234—236 (нем.)

I. Предлагаемый метод основан на использовании противотока комплексных анионов и простых катионов разделяемых металлов в электрич. поле в гомог. среде р-ра при наличии градиента конц-ии комплексообразователя в столбе р-ра. Разделение компонентов смеси катионов осуществляется вследствие различия в относительной стойкости их комплексов, а в результате действия ионофореза и концентрационного градиента разделенные зоны фокусируются в виде узких, резко очерченных полос. Происходящая р-ция может быть выражена схемой, аналогичной схеме гетерог. ионного обмена, но протекает в гомог. р-ре с анионами комплексообразователя.

II. Описанный способ разделения осуществляется на полосках фильтровальной бумаги; один конец полосок погружается в чашку с р-ром комплексообразователя, в которую опущен инертный катод, другой конец — в чашку с р-ром разрушителя комплекса с таким же анодом. На среднюю часть полоски наносится капля анализируемого р-ра, в силу капиллярности бумага пропитывается р-рами католита и анолита и в месте их смешения устанавливается необходимый градиент конц-ии комплексообразователя. На электроды накладывается напряжение 200 *в*; при употреблении 0,5 *M* р-ров электролитов и при нанесении капли объемом 0,05 *мл* р-ра ток составляет ~10 *ма*. Заметное разделение компонентов наступает уже через 2 мин., а формирование четких фокусов заканчивается через 5 мин. Полоска высушивается и образованные на ней зоны окрашиваются (если они бесцветны) соответствующими реагентами. Описаны опыты разделения катионов всех аналитич. групп с применением в качестве комплексообразователя нитрилотриацетата (комплексон I), этилендиаминтетраацетата (комплексон III), ацетата, хлорида и тартрата Na и буферного р-ра с градиентом pH вдоль бумажной полосы. Анолитом служил 0,5 *M* р-р HCl. Ширина фокусированных зон (линий) ~0,2 *мм*.

III. Описанный метод использован для отделения от препаратов радиоиндикатора Sr (смесь Sr^{89} и Sr^{90}) дочернего продукта Y^{90} как в присутствии, так и в отсутствие изотопного носителя Sr. В качестве католита использован р-р: 0,1 *M* комплексон III + 0,5 *M* NaOH; анолит — 1 *M* HCl. Напряжение 500 *в*. Разделенные зоны выявлялись авторадиографически на контрастных фотопластинках или с помощью торцевого счетчика с применением коллиматора при протягивании под ним бумажной полоски. В. Анохин

63227. **Аномальные реакции на ионитах. Грисбах** (Anomale Reaktionen an Ionenaustauschern. Griessbach R.), Chimia, 1957, **11**, № 2, 29—41 (нем.)
К аномалиям при ионном обмене автор относит многочисленные факты отклонения наблюдаемых закономерностей равновесия ионного обмена от идеальных, критерием которых служит подчинение закону действия масс и осмотич. теории ионообменного сродства. Причиной подобных аномалий автор считает действие сил ближнего порядка (поляризация ионов, образование ионных пар, мол. адсорбция, специфич. адсорбция органич. соединений при блокировании ионитов ионами красителей, «исключение ионов» (ion exclusion, РЖХим, 1954, 12555), а также молекулярно-просеивающее действие сетки смол-ионитов. Далее автор рассматривает механизм ряда процессов, производящихся с помощью ионитов и осложненных дополнительными явлениями: обессоливание морской воды с помощью Ag- и Ba-катионитов, адсорбцию с участием комплексообразования, ионный обмен с участием расплавов мочевины (РЖХим, 1956, 57701) и неводн. р-рителей (РЖХим, 1956, 25319), процессы с использованием различия в скоростях диффузии разделяемых компонентов, ионный обмен в газовой и паровой фазах (РЖХим, 1955, 36989) и применение ионитов как катализаторов. В. Анохин

63228. **Термодинамика ионообменного равновесия. II. Сравнительная величина формальной осмотической свободной энергии и формальной свободной энергии ионного взаимодействия. III. Предсказание ионообменных равновесий. Хольм** (On the thermodynamics of ion exchange equilibria. II. Relative magnitude of formal osmotic free energy and formal ionic interaction free energy. III. On the prediction of ion exchange equilibria. Holm Lennart W.), Arkiv kemi, 1957, **10**, № 5, 445—453; 461—471 (англ.)

II. На основании выведенного в части I (РЖХим, 1957, 18768) термодинамич. ур-ния равновесия ионного обмена показано, что относительная величина осмотич. члена (т. е. произведения давления набухания на объем) и члена, выражающего взаимодействие ионов (т. е. произведения *RT* на логарифм отношения коэф. активности ионов в фазе ионита), в выражении для свободной энергии в очень большой степени зависят от величин гидратации, приписываемых обменивающимся ионам. Теоретич. рассмотрение обмена пары $K^+ - Li^+$ показывает, что знания отношения коэф. активности р-ров солей этих катионов с каким-либо общим анионом также недостаточно для предсказания равновесных соотношений при обмене на катионитах.

III. Качественно относительную величину ионообменного сродства можно предсказать, основываясь на представлениях Гэрни об ионах, упорядочивающих или нарушающих тетраэдрич. структуру жидкой воды, но только для ионов с завершенной внешней электронной оболочкой. Рассмотрен вопрос о колич. вычислениях коэф. избирательности на основе эксперим. изотерм сорбции воды и давления набухания. Подтверждена правильность выводов Сольдано (РЖХим, 1956, 556, 6549, 6550) о необходимости при вычислениях коэф. активности смешанных солевых форм ионитов по данным для чистых компонентов по правилу Харнеда применять коэф. наклона, зависящие от конц-ии. В. Анохин

63229. **Титрование основных групп в ионообменных смолах хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте. Фиккен, Лейн** (Titration of basic

groups in ion-exchange resins with perchloric acid in glacial acetic acid. Ficken G. E., Lane E. S.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 207—209 (англ.; рез. нем., франц.)

В среде лед. CH_3COOH (I) основные свойства аминогрупп в составе анионитов значительно усиливаются, и поэтому аминогруппы более четко выявляются при титровании р-ром $HClO_4$ в I с кристаллич. фиолетовым или с орацет-синим В в качестве индикаторов. Приводятся результаты сравнительных определений различными методами числа первичных, вторичных и третичных аминогрупп, имино-, аминофосфорных, карбоксильных и фосфорнокислых групп в ряде синтетич. анионитов на основе полистирола. Рекомендуется производить прямое титрование навесок анионита р-ром $HClO_4$ в I с нагреванием до 100°; метод обратного оттитровывания избытка $HClO_4$ р-ром ацетата Na приводит к заниженным цифрам. В. Анохин

63230. **Радиометрическое изучение хроматографии двух- и трехвалентных ионов в интервале концентраций от 10^{-1} до 10^{-9} н. Елович С. Ю., Прусаков В. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 684—687

В указанных пределах конц-ий исследовалась динамика сорбции Ce^{144} и Sr^{89} на колонках с катионитом КУ-2. Найдено, что при конц-иях катионов металлов (C_M) 0,005—0,1 н. и конц-ии C_{H^+} 10^{-3} — 1,2 н. сорбционное фильтрование протекает в условиях, близких к равновесным. Размытие фронта при скоростях фильтрования 0,5—1,0 *мл/см² мин* уменьшается с ростом C_M и при $C_M > 0,3$ н. фронт становится стабильным. Показано, что продольная миграция Ce^{144} пренебрежимо мала. Десорбция макроколичеств Ce и Sr 1,2 и 0,3 н. р-рами HCl совершается с размытием заднего фронта хроматографич. полосы в хорошем колич. согласии с теорией равновесной хроматографии, при десорбции же ультрамалых кол-в Ce^{144} и Sr^{89} наблюдаются значительные отклонения от равновесных закономерностей. В. Анохин

63231. **Динамика сорбции стрептомицина карбоксильными смолами в присутствии многовалентных ионов металлов. Самсонов Г. В., Лаврентьева С. Ф., Шестерикова М. П.,** Антибиотики, 1957, 2, № 2, 32—35 (рез. англ.)

Изложены теоретич. соображения о конфигурации концентрационных фронтов в колонках с карбоксильным катионитом при извлечении стрептомицина (I) из культуральных жидкостей, всегда содержащих катионы многовалентных металлов, являющихся третьим конкурирующим компонентом при ионообменной сорбции. Приводятся результаты эксперим. исследования движения фронтов I и Al^{3+}, Fe^{3+} или Ca^{2+} при фильтровании р-ров через колонки с карбоксильным (КБ-4) и карбоксифенольным (КРФФУ) катионитами. Показано, что Al^{3+} и Fe^{3+} действуют как вытеснители I, вызывая образование максимума на выходной кривой I, превышающего уровень конц-ии I в исходном р-ре. В случае Ca^{2+} подобного максимума не образуется. В. Анохин

63232. **Ионообменные свойства гидроокиси циркония. Амфлетт, Мак-Доналд, Редман** (Ion-exchange properties of hydrous zirconium oxide. Amphlett C. B., McDonald L. A., Miss, Redman M. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 12, 365—366 (англ.)

Амфотерные ионообменные свойства гидратированной ZrO_2 (РЖХим, 1956, 71349) характеризуются следующими показателями: из кислых и нейтр. р-ров быстро и обратимо сорбируются анионы NO_3^-, Cl^-, J^-, SO_4^{2-} и CrO_4^{2-}; при pH 12—13 так же легко и обратимо сорбируются катионы Na^+ и Cs^+. Максим. сорбционная емкость ZrO_2 по анионам равна 1,1 *мг-экв/г*, по катионам 0,8 *мг-экв/г*. Из нейтр. р-ров сорбция катионов пренебрежимо мала. Поглощенные Cl^- и J^- легко вымываются горячей водой (благодаря гидролитич. расщеплению соответствующих солевых форм сорбента) с регенерацией OH-формы. Кривые потенциометрич. титрования ZrO_2 смешанными р-рами NaCl + NaOH и NaCl + HCl указывают на монофункциональность ионита. После обработки ZrO_2 фосфорной к-той сорбент приобретает свойства полифункционального катионита с обменной емкостью, зависящей от pH (РЖХим, 1957, 30223). ZrO_2 может применяться в качестве ионита в тех случаях, когда органич. иониты неприменимы, напр. в р-рах с высоким уровнем радиоактивности. В. Анохин

63233. **Динамика катионного обмена на колонках с почвой. Бауэр, Гарднер, Гёрцен** (Dynamics of cation exchange in soil columns. Bower C. A., Gardner W. R., Goertzen J. O.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 1, 20—24 (англ.)

Описаны эксперим. кривые распределения катионов при обмене Ca^{2+} и Mg^{2+} или Na^+ и Ca^{2+} на колонках с образцами почв в зависимости от длины слоя и от пропущенного объема р-ров при различных условиях предварительного насыщения колонок указанными катионами. Показано удовлетворительное согласие опытных результатов с вычисленными по ур-ниям Томаса, Гистера, Вермейлена и Оплера (РЖХим, 1955, 16067). В. Анохин

63234. **Реакция между фосфатами и почвами, связывающими фосфаты. Ливер, Рассел** (The reaction between phosphate and phosphate-fixing soils. Leaver J. P., Russell E. W.), J. Soil Sci., 1957, 8, № 1, 113—126 (англ.)

Чтобы оценить относительную роль гидроокисей Fe и Al в связывании фосфат-ионов почвами, произведены опыты по применению метода блокирования сорбционных центров ферроцианидом K, 8-оксихинолином, гидросульфитом, фульвиновой к-той из органич. компонентов почвы, алюминоном, ализарином S, селеновой к-той, хинализарином и купферроном. Приводятся цифровые таблицы, характеризующие сравнительную сорбируемость блокирующих реагентов и фосфат-ионов на образцах различных почв. В. Анохин

63235. **Изготовление, свойства и применение смоляных ионообменных мембран. Бедюно** (Préparation, propriétés et emplois des membranes résineuses échangeuses d'ions. Beduneau H.), Rev. prod. chim., 1957, 60, № 1235, 99, 101, 103—107 (франц.)

63236. **Временное превышение конечных равновесных концентраций в мембранных системах, отклоняющихся от гиббс-доннановского мембранного равновесия. Нейхоф, Зольнер** (The transitory overshooting of final equilibrium concentrations in membrane systems which drift toward the Gibbs-Donnan membrane equilibrium. Neihof Rex, Sollner Karl), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 159—163 (англ.)

В случае большого различия в скоростях миграции ионов одинакового знака в катионитовых (КМб) или в анионитовых мембранах (АМб) в системах: р-р 1|Мб|р-р 2(1 и 2 — р-ры смешанных электролитов), теор. можно ожидать возникновения промежуточной стадии, при которой конц-ия наиболее подвижного иона в одном из р-ров значительно превысит конечную равновесную конц-ию или, напротив, значительно понизится по сравнению с ней. Эксперим. проверка показала, что в системах: H_2SO_4 + сульфаты Li^+ и NH_4^+ (р-р 1) КМб|сульфат NH_4^+ (р-р 2) (здесь

КМб — сильнокислотная сульфополистирольная Мб (РЖХим, 1955, 20930) и в системах: тиоцианат + ацетат + нитрат Mg^{2+} | АМб | нитрат Mg^{2+} (здесь АМб — см. РЖХим, 1957, 50922) конц-ии H^{+} и SCN^{-} в р-ре 2 проходят через максимум, достигающий 250% от конечных равновесных конц-ий; в системах: хлорид + + тиоцианат К | АМб | хлорид + ацетат К, наблюдается минимум конц-ии Cl^{-}, достигающий половины равновесной его конц-ии в р-ре 2. Описанное явление может служить объяснением некоторых особенностей избирательной проницаемости оболочек живых клеток.

В. Анохин

63237. **Импрегнированные мембраны со специфической проницаемостью для различных ионов. Хирш-Айдлон** (Impregnated membranes with specific permeabilities for different ions. Hirsch-Ayalon P.), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 104, 697—703. Discuss. 703—704 (англ.; рез. франц., нем.)

Целлофановые мембраны (Мб), разделяющие р-ры электролитов, которые при смешении образуют осадки (напр., $Ca(OH)_2$ и NaH_2PO_4 или $BaCl_2$ и H_2SO_4), приобретают свойства избирательной проницаемости для некоторых ионов и становятся непроницаемыми для ионов, образующих в них осадки. Исследовались $BaSO_4$ — целлофановые Мб и найдено, что в ячейке: р-р $Ba(OH)_2$ | Мб | H_2SO_4 Мб непроницаема для всех присутствующих в р-ре ионов, а мембранный потенциал $E = 650$ *мв*; в ячейке: р-р $BaCl_2$ | Мб | р-р K_2SO_4 диффундируют ионы K^{+} и Cl^{-} и устанавливается двойное доннановское равновесие распределения этих ионов. В ячейках с различными конц-ями KCl по обе стороны Мб равновесное значение E не устанавливается. Высказывается мнение, что Мб подобного типа имеют большое значение в механизме биохим. процессов.

В. Анохин

63238 Д. **Влияние химической природы и пористости кремнеземов и графитовых тел на адсорбцию паров. Джигит О. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

63239 Д. **Хроматография в препаративной химии люминофоров и ее физико-химические основы. Гурвич А. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Адсорбция 63127, 63189. Поверхн. натяжение, смачивание 63056, 63192. Хроматография 63757, 63813, 63817, 63818, 63289. Ионный обмен 63756, 63816. Тонкие пленки, монослои 63844, 62939, 62982. Электрофорез белков 20862—20865Бх, 20892Бх.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

63240. **О коллоидных растворах радиоэлементов. Ратнер А. П., Розовская Н. Г., Гохман В.,** Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1957, **5**, № 2, 148—154

Для выяснения вопроса о величине частиц радиоэлементов (РЭ) в их кол. р-рах исследованы центрифугирование и ультрафильтрация р-ров Po и изотопов Th — UX и RdTh при разных pH. Установлено наличие 2 групп частиц с радиусами соответственно 30—40 и ~ 1 *мμ*. Показано, что в р-рах Po при pH 2—5 и pH > 9 преобладают крупные, а в области pH 5—9 мелкие частицы. В кол. р-рах изотопов Th при всех pH преобладают мелкие частицы. Высказано предположение, что мелкие частицы состоят из гидроокисей РЭ, а крупные — из загрязнений, на которых адсорбированы РЭ. Опыты по диализу кол. р-ров РЭ подтвердили это предположение.

М. Липец

63241. **Получение коллоидной гидроокиси алюминия с анизометрическими частицами. Соза-Сантус, Лопис-ди-Соза-Сантус** (Preparation of colloidal aluminium oxide hydrate with anisometric particles. Souza Santos Persio de, Lopes de Souza Santos Helena), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 5, 113—114 (англ.)

Золи $Al(OH)_3$ получались осаждением р-ра $AlCl_3$ р-ром $NH_3 + NH_4Cl$ на холоду, промыванием геля и длительным нагреванием последнего с водой. В зависимости от pH геля и конц-ии р-ров частицы золей имели форму фибрилл или пластинок различной толщины.

Н. Фукс

63242. **Электронномикроскопическое исследование некоторых неорганических коллоидов. Чаттораджж, Рой, Де** (Electron microscopic investigation of a few inorganic colloids. Chattoraj D. K., Roy K. C., De M. L.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 5, 113 (англ.)

Приведены электронные микрофотографии частиц кол. р-ров AgJ (средний размер частиц $d = 53$ *мμ*), ThO_2 ($d = 13$ *мμ*) и Sb_2S_3 ($d = 13$ *мμ*).

Н. Фукс

63243. **Применение высокочастотного анализа для коллоиднохимических исследований. Ермаков В. И., Маслов В. Н., Столяров О. Г.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 198—200

Сконструирован прибор для ВЧ-анализа (ВЧА), в котором измерительной ячейкой является непосредственно колебательный контур генератора. Показана возможность применения метода ВЧА для обнаружения и изучения кол.-хим. явлений, связанных с изменением двойного электрич. слоя мицелл.

Резюме авторов

63244. **Влияние добавок гидрофильного пластификатора на свойства концентрированных цементных суспензий. Лукьянова О. И., Сегалова Е. Е., Ребиндер П. А.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 82—89 (рез. англ.)

Колориметрическим методом показано, что адсорбция лигносульфонатов сульфитно-спиртовой барды (I) в цементных суспензиях (С) необратима при ≤5% I. Первоначальная адсорбция, измеренная после 5 мин. контакта цемента с водой, прямо пропорциональна содержанию I до 8—10% (от веса цемента). При 0,5—1,0% I (начальная адсорбция 3—5 *мг/г*) достигается полная стабилизация С. Продолжительность индукционного периода структурообразования и гидратации уменьшается при повышении содержания трехкальциевого алюмината (II), повышении его дисперсности, а также при понижении содержания воды. Увеличение добавки I удлиняет индукционный период. Содержание I в жидкой фазе С в течение индукционного периода медленно убывает, что объясняется адсорбцией I на вновь образовавшихся поверхностях II и продуктов гидратации клинкера. Показано, что увеличение добавки I повышает прочность кристаллизационной структуры гидроалюмината, образующейся по окончании индукционного периода. Очень большие добавки I тормозят структурообразование и снижают прочность структуры, по-видимому, в результате адсорбционной блокировки контактов кристаллизационной структуры гидроалюмината.

И. Влодавец

63245. **Влияние электролитов на физико-химические свойства гидрозолей серебра, приготовленных по Паалю. Часть I. Вязкость и электропроводность. Вуйцяк** (Wpływ elektrolitów na własności fizykochemiczne hydrozoli srebra Paala. I. Lepkość i przewodnictwo elektrolityczne. Wójciak Wacław), Zesz. nauk. Uniw. Poznaniu, 1957, № 6, 41—52 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучено влияние электролитов на вязкость и электропроводность кол. р-ров Ag (по Паалю) и протальбината Na. Н. Фукс

63246. Механическая устойчивость коллоидных дисперсий. Стамбергер (Mechanical stability of colloidal dispersions. Stamberger Paul), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 127—128 (англ.)

Изучено действие перемешивания на водн. дисперсии жидких и твердых парафиновых углеводородов, стабилизированные лауратом К. Некоторые дисперсии с частицами 1—3 μ, устойчивые при длительном стоянии, коагулируют при перемешивании со скоростью 60 об/мин. через несколько часов. После прекращения перемешивания дальнейшая коагуляция уже не происходит. Никакой зависимости между механич. устойчивостью и ζ-потенциалом частиц, определенным по скорости электрофореза, не обнаружено. И. Слоним

63247. Исследование полидисперсности с помощью броуновской диффузии. Дон, Фрёйнд (Étude de la polydispersité au moyen de la diffusion brownienne. Daune M., Freund L.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 115—124 (франц.; рез. нем., англ.)

Уточнены возможности применения интерферометрич. метода Шейблинга для исследования полидисперсности. Если известно соотношение между коэф. поступательной диффузии D и мол. весом M, можно по трем последовательным средним значениям D (1-го, 2-го и 3-го порядков) вычислить соответствующие средние значения M и, если характер функции распределения по M, $f(M)$ заранее известен, воспроизвести $f(M)$. Определение D_i ($i = 1, 2, 3$) позволяет также осуществить полный анализ бинарной смеси и определить D индивидуальных компонентов. Таким путем исследованы смеси диэтиленгликоля и октадекаэтиленгликоля и показано, что при конц-ии $\leqslant 1\%$ компоненты диффундируют независимо один от другого. Предложен новый общий метод непосредственного вычисления функции распределения по D с помощью двойного (прямого и обратного) преобразования Фурье. С. Френкель

63248. Фракционированная ультрафильтрация. Прюдомм (L'ultra-filtration fractionnée. Prudhomme R. O.), Chim. analyt., 1957, 39, № 4, 133—141 (франц.)

Описаны методы изготовления ультрафильтров, определение размера пор и применение ультрафильтров для разделения различных материалов на фракции по их мол. весу. Н. Фукс

63249. Теория рассеяния света беспорядочно ориентированными длинными призматическими частицами. Стокс (The theory of light scattering by suspensions of randomly oriented long prisms. Stokes A. R.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 4, 379—389 (англ.)

Выведена общая асимптотич. ф-ла для интенсивности света, рассеянного длинными тонкими призмами определенной длины и поперечного сечения. Ф-ла применена к системам (как моно-, так и полидисперсным), состоящим из длинных тонких полосок с параллельными сторонами. Рассмотрен также эффект взаимодействия между соприкасающимися полосками. Резюме автора

63250. Анализ кривых нейтрализации коллоидных кислот. Часть II. Гупта (An analysis of the neutralisation curves of the colloidal acids. Part II. Gupta S. L.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 63—67 (англ.)

Подтверждена применимость выведенных автором ранее (Часть I, РЖХим, 1957, 22575) ур-ний потенциометрич. и кондуктометрич. титрования кол. к-т для описания эксперим. кривых, полученных Митра (Mitra, Indian J. Agric. Sci., 1936, 6, 555) при титровании суспензий ила из реки Ганг. И. Слоним

63251. Потенциометрическое титрование гелей полиэлектролитов. Михаэли, Качальский (Potentiometric titration of polyelectrolyte gels. Michaeli I., Katchalsky A.), J. Polymer. Sci., 1957, 23, № 104, 683—696 (англ.; рез. франц., нем.)

Термодинамич. методом выведено теоретич. ур-ние потенциометрич. титрования геля полиэлектролита (ПЭ). Для нахождения зависимости между pH равновесного р-ра и степенью ионизации ПЭ α авторы вначале, пользуясь выражением для свободной энергии геля, получают ур-ние, связывающее α с pH в фазе геля. Затем вводят зависимость между pH геля и pH равновесного р-ра с помощью ур-ния Доннана. Полученное потенциометрич. ур-ние содержит члены, соответствующие идеальной кривой титрования мономера, влиянию равновесия Доннана и влиянию электростатич. взаимодействия в ПЭ. Два последние фактора уменьшают pH при том же значении α; увеличение ионной силы р-ра подавляет их влияние, и в присутствии большой конц-ии электролита кривая титрования геля должна приближаться к кривой титрования мономера. Построена трехмерная диаграмма зависимости степени набухания геля от pH и конц-ии электролита в равновесном р-ре. Эксперим. получены кривые титрования (со стеклянным электродом) гелей двух препаратов полиметакриловой к-ты со степенями полимеризации 308 и 200 р-рами LiOH, NaOH и KOH в присутствии различных конц-ий LiCl, NaCl и KCl. Показано, что природа катиона не влияет на ход титрования. Зависимость кривых титрования от ионной силы, кол-ва поперечных связей в каркасе ПЭ и степени набухания удовлетворительно совпадает с выведенной теоретически. И. Слоним

63252. Последние данные по физико-химическому исследованию крахмала. Самек (Des études physico-chimiques les plus récentes sur l'amidon. Samec M.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 104, 801—807 (франц.; рез. нем., англ.)

Растворенные и высушенные крахмалы (I) из различных растений и их фракции резко различаются при исследовании под электронным микроскопом и дают различные ИК-спектры, особенно в области абсорбции кислородсодержащими радикалами. Эти спектры указывают на большую роль водородной связи в строении I и позволяют следить за процессом старения I. По резюме автора

63253. Необычная форма периодического осаждения. Клеберг (On an unusual form of periodic precipitation. Kleeberg J.), Experientia, 1957, 13, № 3, 107—108 (англ.; рез. нем.)

KCl и $NaCO_3$ образуют ритмич. осадки в геле агара. При определенных условиях $CaCO_3$ выпадает не в виде известных колец Лизеганга, но образует очень маленькие изолированные островки. Предложена теория этого явления. Резюме автора

63254. Получение гелей сукцината алюминия. Бос, Мушран (Preparation of aluminium succinate jellies. Bose S. K., Mushran S. P.), Current Sci., 1957, 26, № 2, 47 (англ.)

К р-ру $AlCl_3$, содержащему 99,95 *г/л* оксината Al, приливают 0,15 *M* р-р сукцината Na, встряхивают 30 сек. и оставляют стоять при 32°. Через 1—4 часа, в зависимости от соотношения компонентов в смеси, образуется твердый прозрачный гель сукцината Al. Гель не подвергается синерезису и сохраняет прозрачность в течение длительного времени. И. Слоним

63255. Аналитическое изучение старения изоцианатных пен. Баксбаум (Analytical studies on the aging of isocyanate-based foams. Buxbaum Jean-

n e K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 1, 492—496 (англ.)

Изучено старение пен, получаемых р-цией толуолдиизоцианата и полиэфиров адипиновой к-ты. При старении пен происходит гидролиз связи HN—CO, выделяется CO_2 и образуются экстрагируемые $CHCl_3$ продукты и нерастворимый остаток. Изучение ИК-спектров поглощения и хим. анализ продуктов старения показывает, что они отличаются между собой и от исходного пенообразователя лишь относительной конц-ией функциональных групп; процент изоцианатных ядер в остатке выше, а в растворимой фракции ниже, чем в исходной пене. Продукты гидролиза содержат аминные группы, которые могут быть обнаружены в твердом остатке р-цией с бромфеноловым синим и в экстрагируемой $CHCl_3$ фракции — по образованию красной окраски с *n*-хлорбензолдиазонийхлоридом. Измерение кол-ва экстрагируемых $CHCl_3$ в-в и цветные р-ции позволяют следить за кинетикой старения; отмечено наличие начального «индукционного периода» и последующее более быстрое старение. Для ускоренных испытаний на старение выдерживают пены при 70 или 90° в атмосфере с 100%-ной относительной влажностью; состав образующихся при этом продуктов и кинетика процесса таковы же, как и при естественном старении пен. И. Слоним

63256. **Атмосферные ядра конденсации. Мейсон** (The nuclei of atmospheric condensation. Mason B. J.), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 9—20 (англ.)

Обзор. Библ. 32 назв. Н. Ф.

63257. **Образование и исчезновение тумана в фотоэлектрическом счетчике ядер конденсации. Мерфи** (The formation and disappearance of fog in photoelectric nucleus counters. Murphy Thomas), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 35—40 (англ.; рез. нем.)

63258. **Ядра конденсации, образующиеся при разряде с металлического острия, и получение многозарядных ионов из ядер конденсации. Нолан, Каффел** (Metal point discharge nuclei and the production of multiply charged ions from condensation nuclei. Nolan P. J., Kuffel E.), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 201—210 (англ.; рез. нем.)

Показано, что при электрич. точечном разряде с металлич. электрода образуются незаряженные ядра конденсации (ЯК) с радиусом $r \sim 10^{-7}$ *см*. С течением времени размер и полидисперсность ядер возрастают; наблюдались ядра с $r \leqslant 6{,}6 \cdot 10^{-7}$ *см*. По пересыщению водяного пара, необходимому для начала конденсации на ЯК, найдено, что давление пара последних $\approx 85\%$ нормального давления насыщ. пара. При действии разряда на природные ЯК они получают по несколько элементарных зарядов. По резюме автора

63259. **Роль ядер конденсации как носителей радиоактивности. Чеймберлин, Мего, Уиффен** (Role of condensation nuclei as carriers of radioactive particles. Chamberlain A. C., Megaw W. J., Wiffen R. D.), Geofis. pura e appl., 1957, **36**, № 1, 233—242 (англ.)

Описан эффект отложения продуктов распада Rn и Tn на атмосферных ядрах конденсации (ЯК). Предложено использовать этот эффект для получения меченых ЯК и произведено сравнительное определение коэф. диффузии меченых ЯК радиоактивным и обычным методами. Описано спонтанное образование ЯК при облучении чистого воздуха α- и β-частицами, а также рентгеновскими лучами. Резюме авторов

63260. **Измерения распределения размеров капелек в облаках. Элридж** (Measurements of cloud drop-size distributions. Eldridge Ralph G.), J. Meteorol., 1957, **14**, № 1, 55—59 (англ.)

Путем исследования пропускания ИК-лучей природными облаками измерено распределение размеров капелек в 10 облаках на горе Вашингтон. Во всех случаях найдено бимодальное распределение размеров с большим содержанием мелких капелек. Рассчитанное из полученных данных пропускание видимых лучей оказалось в согласии с результатами опытов. Резюме автора

См. также: Эмульсии 63849. Аэрозоли 63859. Биологич. проницаемость и колл. химия 20842Бх.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. В. Нейдинг*

63261. **Отделение скандия от редкоземельных элементов и циркония. Москалькова Э. А., Толмачев Ю. М.**, Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1956, 7, 141—143

Метод основан на хорошей растворимости $(NH_4)_3ScF_6$ и нерастворимости фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в р-ре NH_4F и на последующем отделении Zr в виде фосфата в сильнокислом р-ре. К исследуемому р-ру добавляют 5-кратный избыток NH_4F, приливают р-р NH_3 до появления слабого запаха, нагревают до 60°, центрифугируют, промывают осадок 5%-ным р-ром NH_4F. Промывные воды, соединенные с фильтратом, обрабатывают в Pt-чашке 30%-ным р-ром KOH, кипятят и выпавшие осадки гидроокисей Sc и Zr отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют в 15%-ной H_2SO_4. Из полученного р-ра Zr осаждают р-ром $(NH_4)_2HPO_4$, а из фильтрата действием щелочи выделяют $Sc(OH)_3$. Осадок $Sc(OH)_3$ отфильтровывают, отмывают от PO_4^{3-} и растворяют в миним. кол-ве 2 н. HCl. Добавляют воду до кислотности р-ра, 0,3 н. по HCl, осаждают Sc щавелевой к-той, осадок отделяют центрифугированием, промывают 0,1%-ной $H_2C_2O_4$ и прокаливают до окиси. Полученная окись содержит $\sim 0{,}01\%$ РЗЭ и 0,1% Zr. Для выделения из р-ров, содержащих большие кол-ва Fe, Al, Ca, K, Na, РЗЭ и Zr, Sc сначала осаждают HF, ScF_3 растворяют в NH_4F и полученный р-р обрабатывают вышеописанным способом. Полученная Sc_2O_3, помимо Zr и РЗЭ, содержит спектроскопически определяемые следы Fe и Mg. Выход Sc $\sim 75\%$. Н. Полянский

63262. **Очистка циркония методом зонной плавки. Кнейп, Беттертон** (Floating zone purification of zirconium. Kneip G. D., Jr, Betterton J. O., Jr), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 12, 684—689 (англ.)

Описана очистка Zr, полученного йодидным методом, зонной перекристаллизацией в кварцевой трубке в атмосфере Ar при скорости движения зоны 2,5 *мм/мин* и общей длине прохода расплавленной зоны 10 *см*. После шести проходов зоны образец содержал Fe и Ni < 2 ч. на 1 млн. Анализ чистоты Zr производился металлографически, а также методом

нейтронной активации. Определение твердости образцов до и после очистки не дало удовлетворительных результатов для оценки влияния зонной плавки на содержание O, N и C. Найдено, что для неочищ. Zr нижний температурный предел области $\alpha \rightarrow \beta$-превращения составляет 800—857, а верхний, независимо от природы примесей, 873; очищ. Zr переходит из α- и β-модификацию в интервале 865—873°.

А. Соловкин

63263. Получение и идентификация с помощью спектров комбинационного рассеяния трех хлоробромойодидов четырехвалентного кремния. Деле-Бюиссе (Contribution à la préparation et à l'identification par spectroscopie Raman des trois chlorobromoiodures de silicium IV. Delhaye-Buisset Marie-Berthe), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 770—771 (франц.)

Р-цией $SiCl_3J$ с HBr при 500° в присутствии пористого фарфора и конденсацией пара получена жидкость, содержащая смешанные галогениды Si. В спектре комб. расс., снятого после обесцвечивания жидкости нагреванием с Cu в запаянной трубке, найдены линии, соответствующие колебаниям ν_1 (в *см*$^{-1}$), ожидаемым для $SiClBrJ_2$ (240), $SiClBr_2J$ (263) и $SiCl_2BrJ$ (298).

И. Рысс

63264. Безводные восстановленные галогениды циркония и гафния. Ларсен, Ледди (The anhydrous reduced halides of zirconium and hafnium. Larsen Edwin M., Leddy James J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 5983—5986 (англ.)

Р-ция $M(тв.) + 3MX_4(газ) = 4MX_3(тв.)$, где M—Zr, Hf, а X—F, Cl, Br, J, исследована в отсутствие влаги при 200—700° и давл. 5—15 *атм*. Приведены эксперим. данные о выходе р-ции как функции времени. При т-рах < 500° р-ция протекает до состояния псевдоравновесия вследствие падения скорости диффузии газообразных MX_4 через корку MX_3, образующуюся на поверхности металлич. Zr и Hf. При 700° в случае MBr_4 и MJ_4 равновесие устанавливается с выходом $MX_3 > 80\%$. Способность к восстановлению возрастает от MCl_4 к MJ_4 и слабо от Hf к Zr. Образования MF_3 в указанных условиях не наблюдалось. Исходя из правила фаз, авторы, считают, что продуктом исследованной р-ции может быть только MX_3, но не MX_2, так как рентгенографически показано, что MX_3 и MX_2 или MX_3 и M не образуют твердых р-ров, а давление пара MX_3 незначительно. Р-ция диспропорционирования MX_3 на MX_2 и MX_4 и MX_2 на MX_4 и M, исследованная макроскопически и рентгенографически, протекает с заметной скоростью лишь при т-рах > 450°. Твердые MX_3, коричневого до красновато-коричневого цвета, нерастворимы в H_2O, но реагируют с H_2O с образованием коричневатых кислых р-ров и выделением небольших кол-в металлич. Zr и Hf.

А. Соловкин

63265. Три-*н*-бутилфосфат как экстрагент для неорганических нитратов. I. Нитрат циркония. Олкок, Бедфорд, Хардуик, Мак-Кей (Tri-*n*-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. I. Zirconium nitrate. Alcock K., Bedford F. C., Hardwick W. H., McKay H. A. C.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 2, 100—105 (англ.)

Изучалась экстракция индикаторных кол-в Zr^{95} 19%-ным трибутилфосфатом (ТБФ) в керосине из водн. р-ров, содержавших HNO_3 (I) или I с неэкстрагируемым $NaNO_3$ (II) и экстрагируемым $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (III). Определены значения коэф. распределения *K* в зависимости от конц-ий I, II, III и ТБФ. Установлено, что с увеличением конц-ии I *K* возрастает; содержание в р-ре II практически не влияет на *K*, но содержание III приводит к значительному уменьшению *K*. При больших разбавлениях *K* изменяется приблизительно пропорционально квадрату конц-ии ТБФ, что указывает на образование $Zr(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ$.

С. Шубина

63266. О свойствах тетрафторида селена. Дагрон (Sur les propriétés du tétrafluorure de sélénium. Dagron Christian), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1779—1782 (франц.)

Для SeF_4 (I) определены т. пл.— 9,5° и d_4^0 2,817; пар I при 180° мономерен. I энергично восстанавливается при комнатной т-ре действием порошка Si до Se, а действием порошков Sb, As или Bi — до смеси Se и селенидов; р-ции с кусочками As, Sb, Bi, Pb, Sn, Zn и с Hg протекают более медленно. Р-ции I с большинством простых в-в и рядом соединений аналогичны р-циям SeF_6 (II), но протекают более интенсивно. При р-циях H_2Se, H_2S и H_3As (III) с I (или р-рами I в эфире) образуются HF, Se и S или соответственно As; при действии избытка I на разб. азотом III протекает р-ция $3I + 2III \rightarrow 2AsF_3 + 3Se + 6HF$. Из I и KX(X — Cl, Br) при комнатной т-ре образуются KF и SeX_4; из I и KJ—KF, Se и J_2. 10%-ный р-р $BiBr_3$ (**IV**) в абс. эфире не реагирует с II, но легко реагирует с **I**, образуя BiF_3 и $SeBr_4$, окрашивающий эфир в желтый цвет. Продукты гидролиза I образуют с IV белый осадок смеси BiF_3 и $SeO_2 \cdot 4HBr$. Колич. определение I может быть выполнено нагреванием эфирного р-ра I с избытком р-ра $Na_2S_2O_3$ (V) в присутствии KJ до 55° с последующим оттитровыванием **V**. При этом расходуется 4 моля **I**; в отсутствие KJ расход **V** равен 3,5—4 молям. В присутствии абс. эфира быстро протекает р-ция $II + 2Hg \rightarrow 2HgF + I$.

И. Рысс

63267. Изучение условий осаждения ортофосфата четырехвалентного урана. Странделль (An investigation of conditions for precipitation of uranium (IV) orthophosphate. Strandell Erik), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 105—119 (англ.)

Изучено осаждение ортофосфата U (4+) из разб. хлоридных и сульфатных р-ров в присутствии Al^{3+}. Осаждение из хлоридных р-ров, содержащих UCl_4, H_3PO_4, HCl и большие конц-ии $AlCl_3$, происходит лишь в области малых pH, выход U (4+) выше 90%. Электронномикроскопич. и рентгенографич. методами показано, что осадок, состав которого близок к $U(HPO_4)_2$, имеет аморфное строение. При более высоких pH, как показывают результаты спектрофотометрич. исследования, образуются растворимые комплексы состава $UAl_6(HPO_4)_8^{6+}$ или $UAl_8(HPO_4)_8^{12+}$; константа образования для последнего комплекса порядка 10^{82} $(л/моль)^{16}$. В р-рах $U(SO_4)_2$, H_3PO_4 и H_2SO_4 при больших конц-иях $Al_2(SO_4)_3$ осадок $U(HPO_4, SO_4)_2$ выпадает лишь в области pH 0,7—1,2. При pH > 1,2 осаждение задерживается из-за образования тех же комплексов, что и в хлоридных р-рах; при pH < 0,7 U (4+) остается в р-ре благодаря образованию сульфатных комплексов.

И. Слоним

63268. Полиселенид урана USe_3. Ходадад, Флао (Sur le polyséléniure d'uranium Se_3U. Khodadad Parviz, Flahaut Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 4, 462—464 (франц.)

UCl_4 (I) получен действием CCl_4 в токе сухого CO_2 на U_3O_8 при 620°; пар I конденсируется в охлаждаемой части трубки. Для получения USe_3 (II) в ту же трубку быстро вводят лодочку, содержащую двойной избыток Se, и нагревают в токе сухого H_2 при 620° до прекращения образования HCl. II кристаллизуется в блестящих черных моноклинных чешуйках *a* 5,68, *b* 4,06, *c* 19,26 A, β 80° 30′ ±30′, $z = 4$, ρ (рент.) 7,21, ρ 7,25. При давл. 0,001 *мм* рт. ст. II устойчив ниже 250° и медленно превращается в USe_2 при 550°. II не реагирует при комнатной т-ре с сухим O_2 и водой, не содержащей O_2, но окисляется O_2 в присутствии воды до Se, SeO_2 и U (6+). В воздухе при 200° II окисляется до UO_2, Se и SeO_2. При действии HCl или CH_3COOH

на II в отсутствие воздуха образуется соль U (4+), H_2Se и Se (последние в отношении 2 : 1). Р-ры KOH или NaOH разлагают II до UO_2 и полиселенида K или Na. На основании хим. свойств II и его мол. магнитной восприимчивости ($3120 \cdot 10^{-6}$ при 20°) авторы считают II полиселенидом U (4+). И. Рысс

63269. Об основных солях магния и органических кислот. Вальтер-Леви, Солейаву (Sur les sels organiques basiques de magnésium. Walter-Lévy Léone, Soleil-havoup Irène), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 614—616 (франц.)

Описанный метод получения основных солей Mg и органич. к-т состоит во взаимодействии сп.-рт. р-ра к-ты с MgO или $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Ход р-ции определяется временем взаимодействия, т-рой, конц-иями реагентов и природой спирта. Обычно р-цию проводят при т-ре кипения (110—114°) р-ра, содержащего 20 *г* к-ты в 300 *мл* изобутилового спирта с добавлением различных кол-в MgO, причем MgO сначала растворяется, а затем выпадает осадок основных солей. Результаты анализа позволяют принять для основного пропионата ф-лу $4\ Mg(CH_3CH_2COO)_2MgO$ (I), для бутирата $9Mg(CH_3CH_2CH_2COO)_2MgO$ (II) и для изобутирата $3Mg[(CH_3)_2CHCOO]_2MgO$ (III). Соли I и III можно также получить, проводя р-цию в среде C_2H_5OH. В случае II при этом протекает образование более основного в-ва. Приведены межплоскостные расстояния в **I**, **II** и **III**. Н. Красовская

63270. Действие газообразной смеси хлорида бора и водорода на окислы металлов. Получение боридов; доказательство существования новых борацитов. Дейсс, Блюм (Sur l'action du mélange gazeux de chlorure de bore et d'hydrogène sur les oxydes métalliques. Obtention de borures; mise en évidence de nouvelles boracites. Deiss Willy-Jean, Blum Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 4, 464—467 (франц.)

Изучено действие смеси BCl_3 и H_2 (мол. отношение 1 : 0,4) на окислы металлов при 700—1050°. MnO_2 образует легкоплавкий борат, MgO превращается в хлорид, Fe_2O_3, CoO, NiO — в бориды. ZrO_2 (I), TiO_2 (II), Cr_2O_3 (III) и V_2O_5 (IV) образуют бориды ZrB_2, TiB_2, CrB и VB_2; приведены схемы промежуточных р-ций. Изучена зависимость образования боридов из I—IV от т-ры и длительности опытов; **III** и **IV** реагируют с $BCl_3 + H_2$ значительно быстрее, чем **II** и, особенно, **I**. Тем же методом получены изоморфные друг другу ромбич. борациты $M_3ClB_7O_{13}$, где M—Mg (V), Fe (**VI**), Cr (**VII**); параметры решетки $a = b$ и c (в Å): **V** 8,55; 12,09; **VI** 8,617; 12,19; **VII** 8,593; 12,15; ρ(рент.) **V** 2,94, **VI** 3,56, **VII** 3,51. И. Рысс

63271. О сульфидах редкоземельных элементов цериевой группы типа M_3S_4. Пикон, Флао (Sur les sulfures de terres rares cériques S_4Me_3. Picon Marius, Flahaut Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2074—2076 (франц.)

Сульфиды M_3S_4 получены нагреванием смеси M_2S_3 и MS при 1600° в течение 2 час. Полученные продукты имеют куб. решетку типа P_4Th_3; параметры решетки сульфидов La, Sm, Ce, Pr и Nd равны соответственно 8,730; 8,556; 8,626; 8,594 и 8,524 kX. Первые 2 сульфида черного, остальные — сине-черного цвета. Параметры решетки сульфидов типов M_3S_4 и M_2S_3 у соединений La и Pr одинаковы. У соединений Ce и Nd параметры решетки изменяются на 1/3000 при переходе от M_3S_4 к M_2S_3, у сульфидов Sm они соответственно равны 8,556 и 8,448. В результате постепенного замещения пустот в решетке на ионы металла, M_3S_4 переходят в M_2S_3. Образующиеся при этом соединения имеют промежуточные значения параметров решетки. Магнитные восприимчивости сульфидов обоих типов в расчете на атом металла почти одинаковы, что указывает на 3-валентность редкоземельных элементов во всех соединениях. Повышенное значение магнитной восприимчивости Sm_3S_4 ($2350 \cdot 10^{-6}$) авторы связывают с особенностями строения этого сульфида, имеющего вероятную ф-лу $Sm_2S_3 \cdot SmS$. Сульфиды M_3S_4 устойчивы к нагреванию. Наиболее летучим является Sm_3S_4, который возгоняется уже при 600°. К действию неорганич. к-т и CH_3COOH сульфиды M_3S_4 менее устойчивы, чем MS или M_2S_3; при р-циях с к-тами выделяются H_2S и H_2 в объемном отношении 8 : 1. Сульфиды M_3S_4 медленно окисляются воздухом при 500°, а при 600° переходят в $(MO)_2SO_4$. Н. Полянский

63272. Получение малорастворимых соединений четырехвалентного урана с применением ронгалита. Гринберг А. А., Никольская Л. Е., Петржак Г. И., Птицын Б. В., Филинов Ф. М., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 92—94 (рез. англ.)

Описан метод восстановления U (6+) до U (4+) ронгалитом ($NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$). Р-ция идет по ур-нию $UO_2^{2+} + HSO_2^- \rightarrow UO^{2+} + HSO_3^-$ (1) и ускоряется в присутствии ионов H^+. Разработан метод колич. выделения оксалата U (4+) из р-ров $UO_2(NO_3)_2$. К р-ру U (6+) на холоду добавляют HNO_3 до конц-ии 1 н., затем 10%-ный избыток $H_2C_2O_4$ и ронгалит в 7—10%-ном избытке против ур-ния (1). Осаждаются мелкие серо-зеленые кристаллы смеси нормального и кислого оксалатов U; р-р после отделения осадка не дает качеств. р-ции с $K_4[Fe(CN)_6]$. Аналогичным методом, но в присутствии небольшого избытка 48%-ной HF вместо $H_2C_2O_4$, колич. выделяется из р-ра U (4+) в виде фторида. И. Слоним

63273. О получении цис-боровольфрамата бария. Никитина Е. А., Соколова О. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 10—14

Для получения *цис*-боровольфрамата Ba (I) горячий водн. р-р стехиометрич. кол-в Na_2WO_4 и H_3BO_3 подкисляют H_2SO_4, нагревают 4 часа, дают отстояться и фильтруют полученный р-р боровольфрамата Na. Извлекают из фильтрата боровольфрамовую к-ту эфиром в присутствии 65%-ной H_2SO_4, смешивают эфират с водой и нейтрализуют $BaCO_3$ по ур-нию $2H_9[B(W_2O_7)_6] + 5BaCO_3 = Ba_5M_8[B(W_2O_7)_6]_2 + 5H_2O + 5CO_2$. Отделяют осадок *транс*-боровольфрата; фильтрат, содержащий 6% **I**, упаривают для выделения **I**; выход 55%. Уточнены методы анализа I. И. Слоним

63274. Исследование комплексов двухвалентной ртути с этилендиаминтетрауксусной кислотой с применением ртутного электрода. Уоттерс, Мейсон, Шапп III (Investigation of the complexes of mercury (II) with ethylenediaminetetraacetic acid using the mercury electrode. Watters James I., Mason John G., Schupp O. E., III), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5782—5785 (англ.)

На фоне 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ при pH 8,5 и в присутствии 0,005% желатины комплекс Hg (2+) с этилендиаминтетрауксусной к-той (H_4Y) дает обратимые анодную и катодную волны. При конц-иях Hg(2+) и H_4Y соответственно $0,5 \cdot 10^{-3}$ и $1,0 \cdot 10^{-3}$ *M* катодный и анодный предельный токи примерно равны между собой, что указывает на образование комплекса состава 1 : 1. Наклон обеих волн соответственно 2-электронному характеру электродной р-ции составляет 0,032 *в*. В присутствии значительного избытка H_4Y (0,1 *M*) постоянный наклон 0,030 *в* сохраняется в интервале pH 2—12. С увеличением конц-ии $Hg(NO_3)_2$ от 10^{-5} до 10^{-4} *M* при pH 2—10 потенциал полуволны ($E_{1/2}$) смещается на $0,029 \pm 0,002$ *в*. Повышение конц-ии H_4Y от 10^{-3} до 10^{-2} *M* при pH 2—12 ведет к смещению $E_{1/2}$ на $0,030 \pm 0,002$ *в*. Эти результаты также указывают на образование комплекса состава 1 : 1. Константа устойчивости этого комплекса *K* при pH 4—8, $\mu = 0,1$ и 25°

равна $10^{21,61 \pm 0,02}$. В более кислых средах образуется $HgHY^-$ с $K = 10^{14,62 \pm 0,10}$. При $pH > 8$ образуется $HgOHY^{3-}$ с $K = 10^{26,60 \pm 0,15}$. Н. Полянский

63275. **Комплекс бензотрифторида, нитрилфторида и фторида бора. Ола, Носко, Павлат** (The benzotrifluorite-nitryl fluoride-boron trifluoride complex. Oláh G., Noszkó L. Pavláth A.), Nature, 1957, 179, № 4551, 146—147 (англ.)

При постепенном введении 0,1 моля $C_6H_5CF_3$ в 0,1 моля NO_2F при —80° не происходит р-ции; введение 0,2 молей BF_3 при —120° приводит к образованию гомог. смеси. После испарения избытка BF_3 при —100° остается желтый комплекс, который выше —50° распадается, отщепляя BF_3 и образуя *м*-$F_3CC_6H_4NO_2$. Авторы приписывают комплексу строение ониевой соли с ионом BF_4^-. Попытки проведения аналогичных р-ций с метилбензолами приводят к взрывам. И. Рысс

63276. **О смешанных ферроцианидах таллия. I. Смешанные ферроцианиды таллия с магнием, кальцием и стронцием. II. Смешанные ферроцианиды таллия с медью и никелем. III. Смешанные ферроцианиды таллия с уранилом. Тананаев И. В., Глушкова М. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 2, 281—286, № 3, 586—593; 594—599

I. В системе $TlNO_3$—$M_2[Fe(CN)_6]$—H_2O, где M—Mg, Ca или Sr, образуются смешанные ферроцианиды (СФЦ) состава $Tl_2M[Fe(CN)_6]$, аналогичные соответствующим СФЦ щел.-зем. и щел. металлов. СФЦ Mg образуется до отношения $Mg_2[Fe(CN)_6]$: $TlNO_3$ в исходной смеси, равного 0,5, и кристаллизуется с 9 молекулами воды. Растворимость этой соли в воде при 25° составляет $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Аналогичный СФЦ Ca осаждается без кристаллизационной воды. Благодаря сравнительно малой растворимости ($3,4 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* при 25°) СФЦ Ca осаждается почти количественно. СФЦ Sr имеет аналогичный состав, но не осаждается количественно даже в избытке осадителя. Эта особенность СФЦ Sr связана с его большей растворимостью ($3,8 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* при 25°). Указанные СФЦ по растворимости ближе всего подходят к аналогичным СФЦ Rb и Cs. В системе $Mg_2[Fe(CN)_6]$—$TlNO_3$—H_2O при отношениях $Mg_2[Fe(CN)_6] : TlNO_3 > 0,5$ авторы допускают образование нового СФЦ согласно схеме: $5Tl_2Mg[Fe(CN)_6] + Mg_2[Fe(CN)_6] \rightarrow Tl_{10}Mg_7[Fe(CN)_6]_6$. Этот СФЦ отличается инконгруэнтной растворимостью.

II. СФЦ Tl (1+) и Cu (2+) или Ni (2+) готовят добавлением $Li_4[Fe(CN)_6]$ (I) к смеси р-ров $TlNO_3$ с солью соответствующего металла. В системе $CuSO_4[Cu(NO_3)_2]$—$TlNO_3$—I—H_2O образуется только один СФЦ состава $Tl_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, который осаждается даже при большом избытке ионов Cu^{2+} в р-ре. В системе $TlNO_3$—$Cu_2[Fe(CN)_6]$—H_2O ионы Tl^+ вытесняют Cu^{2+} из осадка с образованием $Tl_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. На основании изучения подобных систем с участием ионов щел. металлов, однозарядные катионы по их способности вытеснять Cu^{2+} из осадка $Cu_2[Fe(CN)_6]$ располагаются в ряд: Cs > Tl = Rb > K. По предположению авторов, Na еще менее склонен к образованию СФЦ с тяжелыми металлами, Li же их вовсе не образует. В результате изучения растворимости в системе $TlNO_3$—$Ni(NO_3)_2$—I—H_2O установлено образование только одного СФЦ состава $Tl_4Ni_4[Fe(CN)_6]_3$. Простой ферроцианид (ФЦ) Ni даже в присутствии большого кол-ва ионов Ni^{2+} в р-ре в присутствии Tl^+ не образуется. В этом отношении исследуемая система существенно отличается от аналогичных систем, в которых участвуют катионы щел. металлов (Тананаев И. В., Левина М. И., Ж. аналит. химии, 1946, 1, вып. 4, 224). По способности вытеснять Ni^{2+} из $Ni_2[Fe(CN)_6]$ однозарядные катионы располагаются в ряд: Tl > Cs > Rb > K. По предположению авторов, резко выраженная способность Tl^+ вытеснять Cu^{2+} или Ni^{2+} из их ФЦ может быть использована для извлечения небольших кол-в Tl из р-ра.

III. Методом растворимости в системе $TlNO_3$—$UO_2(NO_3)_2$—$Li_4[Fe(CN)_6]$—H_2O установлено образование СФЦ $Tl_2(UO_2)_3[Fe(CN)_6]_2$, который является единственной твердой фазой, выпадающей при наличии сколько-нибудь заметных кол-в UO_2^{2+} в р-ре. После практически полного выпадения UO_2^{2+} в осадок, выделяется второй СФЦ состава $Tl_4(UO_2)_4[Fe(CN)_6]_3$. ФЦ UO_2^{2+} в присутствии ионов Tl^+ вообще не образуется. Из ФЦ ионы Tl^+ вытесняют в р-р ионы UO_2^{2+}, причем на 1-й стадии р-ции образуется $Tl_2(UO_2)_3$-$[Fe(CN)_6]_2$, который с увеличением конц-ии Tl^+ превращается в другой СФЦ, по-видимому, в $Tl_4(UO_2)_4$-$[Fe(CN)_6]_3$. По способности вытеснять UO_2^{2+} из $(UO_2)_2[Fe(CN)_6]$ Tl и щел. металлы располагаются в ряд $Tl \gg Cs > Rb > K$. Авторы считают возможным использование суспензии ФЦ UO_2^{2+} для выделения малых кол-в Tl из р-ра. Описан весовой метод определения в присутствии Tl в виде $Tl_2U_2O_7$.

Н. Полянский

63277. **Гидролитическая полимеризация циркония в хлорнокислых растворах. Зилен, Конник** (The hydrolytic polymerization of zirconium in perchloric acid solutions. Zielen A. J., Connick Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5785—5792 (англ.)

Гидролиз и полимеризация Zr^{4+} в содержащих $HClO_4$ (I) и ее соли р-рах при 25° и ионной силе $\mu = 2$ изучены с помощью спектрофотометрич. определения конц-ии ZrA^{3+} (A — анион теноилтрифторацетона), образующегося по обратимой р-ции $Zr^{4+} + HA \rightleftarrows ZrA^{3+} + H^+$ при взбалтывании исследуемого р-ра с р-ром HA в C_6H_6; определены коэф. распределения HA между C_6H_6 и водн. р-рами I и ее солей, а также коэф. экстинкции HA и ZrA^{3+} при 366 *mμ*. При низких конц-иях Zr последняя находится в виде Zr^{4+}; полимеры образуются при конц-ии $Zr \sim 5 \cdot 10^{-4}$ *M* (в 2 *M* I) и 10^{-4} (в 1 *M* I); вплоть до конц-ии Zr, равной 0,02 *M*, существуют $Zr_3(OH)_4^{8+}$ и $Zr_4(OH)_8^{8+}$ и, вероятно, высшие полимеры. Приближенные значения констант полимеризации K_{nm}, соответствующих равновесиям вида $nZr^{4+} + mH_2O = Zr_n(OH)_m^{(4n-m)+} + H^+$, при 25° и $\mu = 2$ равны: $K_{34} = (2,4—2,5) \cdot 10^5$ и $K_{48} = (1,5—2,0) \cdot 10^8$. Доказательств образования димера не было найдено.

И. Рысс

63278. **Комплексы четырехвалентного ванадия. IV. Система ванадий — пирокатехин. Трухильо, Брито, Кабрера** (Complejos del vanadio (IV). IV. El sistema vanadio (IV)-pirocatequina. Trujillo R., Brito F., Cabrera J.), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, B52, № 9-10, 589—592 (исп.; рез. нем.)

Потенциометрически исследовано комплексообразование в водн. р-рах VO^{2+} с бензкатехином и определены константы ионизации бензкатехина, а также константы устойчивости образующихся комплексов. Из термодинамич. константы равновесия вычислены энтальпия и энтропия образования комплексов. Часть III см. РЖХим, 1957, 4107. Резюме авторов

63279. **Комплексные соединения хрома с α-аланином. Сообщение I. Волштейн Л. М., Мотягина Г. Г.**, Тр. Днепропетровского хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 111—116

При действии 0,5 *M* $H_2C_2O_4$ (2 моля) на внутрикомплексные соли $[CrAn_3]$ (2 моля) или $[Cr_2An_4(OH)_2]$ (1 моль) образуются (при кипячении) р-ры оксалатно-α-аланиновых комплексов $[CrAn_2(AnH)C_2O_4H]$ (I) или $[CrAn_2H_2OC_2O_4H]$ (II), где An и AnH · соответственно отрицательный ион и молекула α-аланина. Из конц. водн. р-ров I и II выделяются избытком этанола. I и

7 г.

Ni^{2+}
ения

O_3—
зова-
один-
ичии
После
вы-
$N)_6]$.
обра-
O_2^{2+},
$O_2)_3$-
пре-
$O_2)_4$-
из
ются
жным
ения
опре-

иский
кония
(The
hloric
t E.),
—5792

кащих
й силе
преде-
ораце-
$HA \rightleftarrows$
р-ра с
ия HA
коэф.
низких
поли-
2 *M* I)
,02 *M*,
, выс-
поли-
вида

$\mu = 2$
[8]. До-
но.
. Рысс
ия. IV.
, Бри-
IV. El
lo R,
fis. y
нем.)
образо-
ределе-
ке кон-
ов. Из
ны эн-
асть III
авторов
анином.
а Г. Г.
, 1956,

внутри-
$_4(OH)_2$
алатно-
(I) или
ственно
з конц.
ола. I в

№

П
эт
ц
П
на
и
см
оп
ти
ко
63

че
14
из
ис
но
тем
в
на
IV
пи
ся
ла
ци
Вз
где
с б
(V
ды
че
сто
мо
Пе
ги
в в
ста
632

у
р
І
р-р
аце
UO

но
ора
пре
I
кра
спи
912
лы
⇄
ме
чен
ни
вер

5

II растворяются в этиленгликоле и вновь выделяются этанолом в виде некристаллич. осадков фиолетового цвета. Измерены электропроводность и pH р-ров I и II; показано, что электропроводность р-ров обусловлена только отрывом H^+ от внутрисферных частиц AnH и $C_2O_4H^-$. Р-ры I и II не дают на холоду осадков со смесью $CaCl_2$ и $NaC_2H_3O_2$. I и II являются аналогами описанных ранее (Волштейн Л. М., Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, № 27, 33) гликоколевых комплексов. Л. Волштейн

63280. Соединения пятивалентного урана. 1. Алкоголяты и комплексные хлориды. Брэдли, Чакраварти, Чаттерджи (Quinquevalent compounds of uranium. 1. Alkoxides and complex chlorides. Bradley D. C., Chakravarti B. N., Chatterjee A. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 367—369 (англ.)

Бурые кристаллы $UCl_5 \cdot SOCl_2$ (I) получены кипячением UO_3 с большим избытком $SOCl_2$ (II) в течение 14 дней и последующей отгонкой II. При прибавлении избытка тщательно абсолютированного спирта к I происходит бурное экзотермич. образование темно-зеленого р-ра испарением которого в вакууме получен темно-коричневый $UOCl_3 \cdot C_2H_5OH$ (III), не растворимый в C_6H_6; эбулиоскопич. измерения в C_2H_5OH указывают на р-ции III + $C_2H_5OH \rightleftarrows UOCl_3 \cdot 2C_2H_5OH$ (IV) (р-р) и IV + $C_2H_5OH \rightleftarrows [UOCl_2 \cdot 3C_2H_5OH]^+ + Cl^-$. При введении пиридина (Py) в насыщ. HCl р-р I в C_2H_5OH выделяются бледно-зеленые кристаллы $[PyH]_2[UOCl_5]$ (V) не разлагающиеся при 120—140° в вакууме, но диспропорционирующиеся в водн. р-ре на U (4+) и U (6+). Взвесь тщательно высушенного V в смеси C_6H_6 и ROH, где R—C_2H_5 или *изо*-C_3H_7, экзотермически реагирует с безводн. NH_3 по ур-нию V + $5NH_3$ + 3ROH→OU(OR)$_3$ (VI) + $5NH_4Cl$ + 2Py. Нагреванием коричневых твердых VI при давл. 0,05 *мм* рт. ст. при 140—160° получены коричневый жидкий $U(OC_2H_5)_5$ (VII) и золотисто-желтый кристаллич. $U(OC_3H_7)_5$ (VIII); предлагаемое ур-ние р-ции $n\,\text{VI} \rightarrow U(OR)_5 + U_{n-1}O_n(OR)_{3n-5}$. Пентаалкоголяты VII и VIII очень чувствительны к гидролизу и к окислению воздухом, но перегоняются в вакууме без разложения. VIII может быть перекристаллизован из *изо*-C_3H_7OH. И. Рысс

63281. Новые данные по бензоил- и ацетилацетонатам уранила. Гринберг А. А., Троицкая А. Д., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, **7**, 5—13

При прибавлении водн. р-ра $UO_2(NO_3)_2$ к 0,1 н. водн. р-ру бензоилацетата Na образуется осадок бензоилацетоната уранила (I) в виде тригидрата состава $UO_2(C_6H_5—CO{=}CH—CO—CH_3)_2 \cdot 3H_2O$. Безводн. I красновато-коричневого цвета, т. пл. 235°; тригидрат I оранжево-желтый, при быстром нагревании т. пл. в пределах 110—120°; во влажной атмосфере тригидрат I постепенно присоединяет воду, приобретая ярко-красный цвет. Безводн. I и тригидрат растворяются в спирте, эфире и $CHCl_3$. Мол. вес. безводн. I в $CHBr_3$ 912, что соответствует коэф. ассоциации 1,5. В кислых р-рах I расщепляется по ур-нию I + 2HX $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$ $2C_6H_5COH{=}CH—CO—CH_3 + UO_2X_2$. Дипольный момент μ I в C_6H_6 равен 3,12 *D*; в CCl_4 3,09 *D*. Для полученного по известному методу ацетилацетоната уранила μ = 5,12 в C_6H_6. Авторы считают, что наиболее вероятная структура I выражается ф-лой *A*. И. Слоним

63282. О ферроцианидах трехвалентного железа. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Глушкова М. А., Ж. неорганич. химии, 1957, **2**, № 2, 268—280

Изучалось влияние объема однозарядного катиона на состав труднорастворимых ферроцианидов (ФЦ), образующихся при взаимодействии $FeCl_3$ с ФЦ щел. металлов в слабокислых р-рах (0,02 *M* HCl). В результате исследования систем методом растворимости и потенциометрич. методом установлена общая для всех щел. металлов тенденция к образованию смешанных ферроцианидов (СФЦ) железа. K, Rb и Cs вначале образуют СФЦ типа $MFe[Fe(CN)_6]$, причем образование $KFe[Fe(CN)_6]$ отмечается изломом на кривой растворимости. Эти СФЦ продолжают взаимодействовать с соответствующими ФЦ щел. металлов. В результате такого взаимодействия СФЦ K образует либо новый инконгруэнтно растворимый СФЦ определенного состава, либо твердую фазу переменного состава $KFe[Fe(CN)_6] \cdot nK_4[Fe(CN)_6]$. СФЦ Rb и Cs, взаимодействуя с ФЦ щел. металла, переходят во второй СФЦ состава $M_8Fe_2[Fe(CN)_6]_3$. В свою очередь, полученные СФЦ продолжают взаимодействовать с $M_4[Fe(CN)_6]$, причем Cs дает более прочные продукты р-ции. По мнению авторов, это взаимодействие приводит к образованию фаз переменного состава типа твердых р-ров или бертоллидов. Возможность образования новых инконгруэнтно растворимых СФЦ определенного состава авторами также не исключается. Исследованные СФЦ по прочности связи могут быть расположены в ряд: Cs > Rb > K > Na > Li. В том же порядке щел. металлы способны замещать друг друга в молекулах СФЦ. На этом основании авторы рассматривают СФЦ как неорганич. прототипы ионообменивающих смол. Осадок состава $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ образуется только при взаимодействии $FeCl_3$ с ФЦ Li или Na. Во всех остальных системах осадки, отвечающие по составу нормальному ФЦ Fe, не образуются. Н. Полянский

63283. О карбонилах металлов. 79. Новые взгляды на образование и строение карбонилов железа, содержащих этилендиамин. Хибер, Зедльмейер, Вернер. 80. О четырехъядерных карбонилферратах. Хибер, Вернер (Über Metallocarbonyle. 79 Mitt. Neuere Anschauungen über Entstehung und Konstitution äthylendiamin-hältiger Eisencarbonyle. Hieber Walter, Sedlmeier Josef, Werner Robert. 80. Mitt. Über vierkernige Carbonylferrate. Hieber Walter, Werner Robert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 278—286; 286—296 (нем.)

79. Продукты взаимодействия карбонилов Fe с En, описанные в прежних работах Хибера с сотрудниками (Ber Dtsch. chem. Ges., 1928, **61**, 558; 1930, **63**, 1405; 1931, **64**, 2832), как $Fe_4(CO)_{12}En_3$ (I); $Fe_2(CO)_5En_2$ (II), $Fe(CO)_3En$ (III) и $Fe_2(CO)_4En_3$ (IV) являются солеобразными соединениями. Истинная ф-ла I $[FeEn_3][Fe_3(CO)_{11}]$ (V), II и III $[FeEn_3][Fe_2(CO)_8]$ (VI), строение IV $[FeEn_3][Fe(CO)_4]$. Строение IV—VI доказано измерениями электропроводности р-ров в $En \cdot H_2O$ (VII), диметилформамиде и ацетоне, а также характером р-ций двойного обмена. Описываемые ниже р-ции велись в атмосфере N_2, тщательно очищ. от O_2. Для синтеза V $Fe_3(CO)_{12}$ (VIII) смешивали при 0° с VII; через 10 мин. к вязкому темно-красному сиропу прибавляли воду и отделяли непрореагировавший остаток VIII; к р-ру прибавляли воду и взбалтывали 15 мин. при 40—45°; выделившиеся коричневые кристаллы V отфильтровывали после охлаждения р-ра до 0° и сушили в высоком вакууме; ур-ние р-ции 4VIII + 9En → → 3 V + 15CO. III растворим в воде (2,63 *г/л* при 20°) и полярных органич. р-рителях, не растворим в эфире, C_6H_6 и петр. эфире. Р-циями двойного обмена или замещения получены $[NiPhen_3][Fe_3(CO)_{11}H]_2$, $[Ni(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}H]_2$ и $[FePhen_3][Fe_3(CO)_{11}H]_2$, где Phen —

о-фенантролин. При 90° протекает р-ция 3**V** + 3En → → 4**VI** + CO. Действием $[NiPhen_3]^{2+}$ на **VI** осажден в слабокислой среде $[NiPhen_3][Fe_2(CO)_8H]_2$ (**IX**), а в нейтр. или слабощел. среде — смесь $[NiPhen_3][Fe_2(CO)_8]$ и **IX**. Действием жидкого NH_3 на **VI** получен $[Fe(NH_3)_6][Fe_2(CO)_8]$ (**X**). Эффективные магнитные моменты **IX** и **X** (5,36 и 5,45 μ_B соответствуют наличию четырех неспаренных электронов. При 140° протекает р-ция 4**VI** + 6En → 6**IV** + 8CO.

80. При действии пиридина (Py) на $Fe_3(CO)_{12}$ (**XI**) при комнатной т-ре или при действии Py на $Fe(CO)_5$ (**XII**) в течение 60 час. при 85° и освещении светом ртутной лампы низкого давления получается одно и то же в-во $[Fe(Py)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ (**XIII**), идентичное в-ву, ошибочно описанному ранее Хибером с сотрудниками (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1930, 63, 973 и 1405) как $Fe_2(CO)_4Py_3$ или $Fe(CO)_3Py$. Строение **XIII** доказано величинами магнитного момента (5,47 μ_B), электропроводности р-ров в воде, Py и ацетоне, колич. осаждением Fe из катиона в виде FeS или $Fe(OH)_2$ и р-циями двойного обмена и замещения. Получены $[NiPhen_3][X]$, $[NiPhen_3][XH]$, $[Ni(NH_3)_6][X]$, $[Co(C_5H_5)_2]_2[X]$, $[(CH_3)_4N]_2[X]$, $[Fe(NH_3)_6][X]$ (**XIV**), $[FePhen_3][X]$, [PyH]-[HX], $H_2[X]$, $[PhenH]_2[X]$, $(NH_4)_2[X]$ (**XV**), где [X] и [XH] обозначают анионы $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ и $[Fe_4(CO)_{13}H]^-$. **XIII** устойчив при нагревании и лишь медленно разрушается конц. HCl или H_3PO_4; при нагревании **XIII** в токе CO при 60° образуется **XII**; р-ция 5**XII** + 6Py ⇄ **XIII** + + 12CO обратима. $H_2[X]$ растворима в эфире и чрезвычайно чувствительна к воздуху. При окислении **XIV** в кислой среде действием O_2 ~40% Fe переходит в Fe (2+), ~40% — в **XI** и ~20% — в **XII**; при окислении **XV** в тех же условиях образуется ~50% **XI** и по 25% **XII** и Fe (2+). Сообщение 78 см. РЖХим, 1957, 60329. И. Рысс

63284. К вопросу о составе комплексных соединений кобальта с диметилглиоксимом, образующихся в присутствии Na_2SnO_2 Надежина Л. С., Коваленко П. Н., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 6, 1579—1585

С использованием физ.-хим. метода анализа окрашенных р-ров изучен состав комплексного соединения Co(2+) с диметилглиоксимом (H_2Dm) в присутствии Na_2SnO_2 в аммиачной и щел. средах. Изучены системы $CoSO_4$—H_2Dm (в щел. и аммиачной средах при постоянной конц-ии Na_2SnO_2), и $CoSO_4$—NH_4OH (при постоянной конц-ии Na_2SnO_2 и H_2Dm). Состав комплекса в аммиачной среде выражается ф-лой $[Co(HDm)_2 \cdot 2NH_3]$ (**I**), а в щел., вероятно, $[Co(HDm)_2 \cdot \cdot 2H_2O]$ (**II**). Станнит служит для удержания Co в 2-валентном состоянии. Данные физ-хим. анализа подтверждены путем расчета числа координированных групп HDm^- по методу предельного логарифмирования. Незаряжённость **I** подтверждена электролизом. Выделить в чистом виде **I** и **II** не удалось из-за их недостаточной стабильности на воздухе. Вычислены мол. коэф. погашения диметилглиоксимовых комплексов Co(2+), образующихся в присутствии Na_2SnO_2, причем установлено, что в аммичной среде чувствительность р-ции вдвое ниже, чем в щелочной. Рекомендованы условия для колориметрич. метода определения Co.

А. Аблов

63285. О кинетике взаимодействия аммиака с хлороплатинитом калия и солью Косса. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н., Ж. неорганич. химии, 1957, 2, № 1, 106—111

Изучены скорости протекающих в водн. р-рах р-ций: K_2PtCl_4(**I**) + NH_3 = $K[Pt(NH_3)Cl_3]$(**II**) + KCl и **II** + + NH_3 = $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + KCl при 25°. Оба процесса на 1-м этапе могут быть описаны как р-ции 1-го или 2-го порядка (приводимые ниже константы скорости k в *л сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$ соответствуют процессам 2-го порядка). Для свежеприготовленных р-ров **I** $k = 0{,}42 \cdot 10^{-3}$ и медленно возрастает во времени; через 150—180 мин. начинается более быстрый этап процесса с $k \approx 2{,}9 \cdot 10^{-3}$; в р-рах **I**, выдержанных до введения NH_3 в течение ⩾135—150 мин., 2-й этап наступает несколько раньше. Аналогичные явления наблюдаются и для р-ции **II** с NH_3, но 2-й этап начинается в свежем р-ре через 70—75 мин., а в «постаревшем» — через ~25 мин.; значения k для 1-го и 2-го этапов составляют ~$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $8{,}8 \cdot 10^{-3}$. Внедрение одной молекулы NH_3 в **I** ускоряет замещение 2-й молекулы NH_3, находящейся в *цис*-положении к 1-й. По мнению авторов, скорость взаимодействия **I** с NH_3 определяется более медленной стадией образования **II**, дальнейшая р-ция которого с NH_3 протекает как непосредственно, так и через стадию гидролиза.

И. Рысс

63286. К методике синтеза некоторых диаминов двухвалентной платины типа $\left[\begin{smallmatrix} a \\ a \end{smallmatrix} Pt \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}\right]$. Гильденгершель Х. И., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 8, 1745—1749

Цис-дихлородиаминопроизводные Pt (2+) получаются обычно при действии соответствующего амина на ионы $[PtCl_4]^{2-}$ или $[PtaCl_3]^-$. При этом *цис*-диамин всегда приходится отделять по сопутствующей ему соли Магнуса; в случае метиламина (m) соль Магнуса $[Ptm_4][PtCl_4]$ оказывается единственным продуктом синтеза. В работе предложены 2 способа превращения *цис*-$[Ptm_2J_2]$ (**I**) в трудно доступный *цис*-$[Ptm_2Cl_2]$ (**II**). По 1-му из них **I** окисляется хлором в кислой среде, в результате чего образуется *цис*-$[Ptm_2Cl_4]$, а последний далее восстанавливается гидразинсульфатом до **II**. 2-й способ заключается в обработке **I** рассчитанным кол-вом $AgNO_3$, в результате чего в р-ре образуется *цис*-$[Ptm_2(NO_3)_2]$, и взаимодействии этого р-ра (после отделения AgJ) с KCl, что приводит к выделению **II**. Вторым способом получен также *цис*-$[Pt(C_2H_5NH_2)_2Cl_2]$.

А. Аблов

63287. Изучение ионизации 2-, 6- и 8-хинолинкарбоновых кислот и образования этими кислотами внутрикомплексных соединений. Лумме (**Studies on the ionization and chelation of 2-, 6- and 8-quinolinecarboxylic acids.** Lumme Paavo), Suomalais. Tiedeakat. toimituks., 1955, Sar. A—II, № 68, 73 pp., ill (англ.)

Потенциометрическим и спектрофотометрич. методами изучены свойства 2- (**I**), 6- (**II**) и 8-хинолинкарбоновой (**III**) к-т и их внутрикомплексных соединений с металлами. В р-рах KCl при 25° и ионной силе μ 1-ая константа ионизации **III**, определяется ур-нием $pk_1' = 1{,}789 + 0{,}509\sqrt{\mu}/(1 + 1{,}571\sqrt{\mu}) - 0{,}0098\,\mu$; определение k_1' для **I** и **II** затруднительно. В ур-нии для 2-й константы ионизации $pk_2' = pk_{2,0} - 0{,}509/(1 + + \alpha\sqrt{\mu}) + B\mu$ в р-рах KCl для **I** и **III** $pk_{2,0}$ равна соответственно 4,977 и 6,874; α = 1,007 и 1,357; B = 0,091 и 0,083; для **II** $pk_{2,0}$ = 4,816. Аналогичные измерения для **I** и **III** проведены также в р-рах NaCl и $NaClO_4$. В изоэлектрич. водн. р-рах хинолинкарбоновых к-т содержание биполярных ионов у **I** и **II** близко к 100%, а у **III** — порядка 70—80%. Рассчитаны константы устойчивости комплексов **I**—**III** с металлами: $K'_{1,0}$ — для соединений состава MR^+ и $K'_{2,0}$ — для MR_2. Для комплексов **I** с Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Pb $pK'_{1,0}$ — 3,601; 3,547; 3,736; 3,771; 2,016, 1,056, 0,480; 0,024; 0,853; 1,022; $pK_{2,0}'$ 7,39; 6,95; —; —; 4,02; 2,27; 1,71; 1,29; 3,11; 2,92. Для соединений **III** с Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, $pK_{1,0}'$ 5,633; 5,676; 5,694; 5,653; 4,761; 3,196; 3,262; 2,412; 3,821; 4,606; 4,428; $pK_{2,0}'$ 10,02; 9,82; 9,84; 10,05; 8,89; 7,18; 6,97; 5,62; 7,86; 9,06; 7,82. Спектры поглощения указывают на ионный характер связи металлов

в комплексах с **I** и **III**. **II**, а также 3-, 4-, 5- и 7-хинолинкарбоновые к-ты не образуют внутрикомплексных соединений с изученными металлами. Определено произведение растворимости S соединений MR_2 металлов с **I** и **III**. Для комплексов Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb с **I** $pk_{S,0}$ 3,603; 3,800; 5,244; 4,287; 2,586; 2,561, для соединений тех же металлов с **III** $pk_{S,0}$ 3,903; 2,750; —3,724; 3,830; 3,685; 3,299. Изменение pk_S с μ описывается ур-ниями типа Дебая—Хюккеля. Co образует с **I** и **III**, помимо красных устойчивых $CoR_2 \cdot 2H_2O$, неустойчивые желтые безводн. соединения CoR_2. Растворимость **I**, **II** и **III** в воде при 25° равна соответственно $8,11 \cdot 10^{-2}$; $9,00 \cdot 10^{-4}$; $1,80 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, **III** и их соединений с металлами. Высказаны соображения о зависимости K' и S комплексов **I** и **III** от размера образующегося при присоединении металла цикла и основности донорного атома. Обсуждается применение **I** и **III** в аналитич. целях. И. Слоним

63288. Физико-химические методы определения состава внутрикомплексных соединений в растворе. Павловская М. П., Рейбель И. М., Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, **11**, 117—144

Рассмотрены литературные данные и описаны общие условия спектрофотометрич. определения состава комплексных соединений в р-ре. Экспериментально изучена система уранил-ион (**I**) — сульфосалициловая к-та (**II**). Светопоглощение изомолярной серии показало максимум при отношении **I** : **II** = 3 : 2 в р-рах с конц-ией **I** 0,0075—0,009 *M*; в более разб. р-рах максимум найден при отношении **I** : **II** = 1 : 1. Авторы полагают, что при условиях, отвечающих максимуму изомолярной серии (оптич. плотность D_0), реагирующие компоненты полностью связаны в комплекс; из опытов по наблюдению оптич. плотности $D_x = D_0/2$ рассчитаны некоторые значения констант комплексов. Приведены данные об изменении оптич. плотности в сериях с постоянной конц-ией **I** и переменной конц-ей **II** и при постоянной конц-ии **II** и переменной конц-ии **I**. Изучена система **I** — оксихинолин (**III**) в среде водн. C_5H_5N (50%), в котором осадок оксихинолята **I** растворяется. Максим. оптич. плотность в изомолярной серии найдена при отношении **I** : **III** = 2 : 3 при конц-ии 0,00187—0,00337 *M*. Изучено отклонение от закона Бера при разбавлении р-ра. А. Бабко

63289. Применение хроматографии к изучению реакций диметилглиоксима с катионами металлов. Гурвич А. М., Ж. общ. хим., 1957, **27**, № 1, 40—45

Предложен метод изучения р-ций комплексообразования между катионами металлов и труднорастворимыми органич. к-тами, основанный на хроматографич. отделении образующихся при таких р-циях сильных к-т и их последующем оттитровании р-ром NaOH. В качестве сорбента применяется очищ. от зольных примесей уголь с диаметром частиц 0,2—0,5 *мм*. В зависимости от природы соли изучаемого катиона, уголь промывается в колонке разб. HCl или H_2SO_4 до постоянной конц-ии к-ты в фильтрате, а затем отмывается водой от молекулярно сорбированной к-ты. В колонку с углем, практически не способным к необратимой адсорбции к-ты, вводят насыщ. водн. р-р диметилглиоксима (H_2Dm), не насыщая этим реактивом нижние слои сорбента. Затем уголь промывают водой, вводят в колонку 20 *мл* ~ 0,025 н. р-ра соли Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} или Fe^{2+} и снова промывают водой. К-та, выделяющаяся при взаимодействии H_2Dm с указанными катионами, почти полностью сорбируется молекулярно, что способствует более полному протеканию р-ции комплексообразования и обеспечивает возможность десорбции к-ты водой. Алкалиметрич. титрованием фильтрата определяют число солеобразующих оксимных групп, и по этому судят о составе образующихся комплексов. Во всех исследованных случаях на каждый 1 *мэкв* реагирующих катионов образуется около 1 *мэкв* ионов H^+, что автор объясняет образованием соединений типа $M(HDm)_2$. Н. Полянский

63290. Шестиковалентные комплексы ацетилацетона с двухвалентными металлами. Дуайр, Сарджесон (6-covalent complexes with acetylacetone and bivalent metals. Dwyer F. P., Sargeson A. M.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956, **90**, № 1, 29—33 (англ.)

Смешением холодных р-ров ацетатов металлов и солей щел. металлов с ацетилацетоном получены кристаллич. осадки $Na[M(A)_3]$, где A — анион ацетилацетона, а M — Mg (**I**), Zn, Mn (**II**), Fe (**III**) или Co (**IV**), а также $Na[M(A)_3] \cdot H_2O$, где M — Ni (**V**) или Cd, $K[Co(A)_3] \cdot H_2O$ и $K[Ni(A)_3]$. Комплекс **I** очень легко гидролизуется водой выделяя осадок $Mg(OH)_2$. Остальные комплексы легко растворимы в воде, но из р-ров быстро осаждаются нерастворимые MA_2. Магнитные моменты **II**, **III**, **IV** и **V**, равные 5,8, 5,82, 4,75 и 3,20 μ_B, соответствуют «ионным» комплексам или комплексам, образующимся с использованием высших уровней. Спектры поглощения р-ров **IV** и CoA_2 в CH_3OH существенно различны. **II** и **III**, но не **IV**, быстро окисляются O_2 в твердом состоянии и в р-ре. При действии р-ров NH_3, пиридина (Py), 1,10-фенантролина (Phen) или 2,2'-дипиридила (Dipy) на насыщ. р-ры $Na[M(A)_3]$ в воде или CH_3OH осаждаются комплексные неэлектролиты: $MA_2 \cdot (NH_3)_2$, где M — Co, Mn, Zn, Cd, Mg; $MA_2 \cdot Py_2$, где M — Co, Ni; $MA_2 \cdot Phen$, где M — Mg, Zn, Cd, Mn (**VI**), Co (**VII**), Ni (**VIII**), и $MA_2 \cdot Dipy$, где M — Co, Ni, Zn, Cd, Mn. Устойчивость этих комплексов растет в ряду $NH_3 < Py < Dipy < Phen$. Скорость разложения 0,001 *M* р-ров комплексов Phen в 20%-ном CH_3OH под действием Fe^{2+} растет в ряду $Ni < Co < Zn < Cd < Mn < Mg$; они разлагаются разб. к-тами. Магнитные моменты **VI**, **VII** и **VIII**, равные 6,2, 4,70 и 3,12 μ_B, соответствуют «ионным». комплексам. Н. Рысс

63291. Определение ступенчатых констант устойчивости комплексных ионов из полярографических данных. Сюй, Гуан-сянь, Жэнь Цзяо, Янь Цзюань-суй (從極譜半波電勢求絡離子的逐級穩定常數的一般方法. 徐光憲, 任覺, 嚴雋粹), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 447—454 (кит.; рез. англ.)

Выведено общее выражение для вычисления ступенчатых констант устойчивости комплексных ионов из полярографич. данных. В четырех спец. случаях выражение может быть сведено к результатам, полученным ранее (Lingane J. J., Chem. Rev., 1941, 29, 1; Ford D. D., Hume D. N., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5321; РЖХим, 1954, 19349). Из резюме авторов

63292. Комплексоны в технике и науке. Пршибил (Die Komplexone in der Technik und Wissenschaft. Přibil Rudolf), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, **14**, № 1, 17—22 (нем.; рез. финск.)

63293. Реакция между кислородом и горячим золотом. Карпентер, Мэр (Reaction between oxygen and hot gold. Carpenter L. G., Mair W. N.), Nature, 1957, **179**, № 4552, 212—213 (англ.)

Изучено изменение давления O_2 (p) в сосуде из стекла пирекс при взаимодействии O_2 с Au-нитью, нагретой до 900°. При исходном $p = 1 \cdot 10^{-3} - 11 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. давление падает со временем, расход O_2 пропорционален $p^{1/2}$. На стенках сосуда образуется осадок металлич. Au розового, затем зеленого цвета. По-видимому, на поверхности нагретой нити образуется окисел Au, который затем испаряется и оседает на стенках сосуда. Когда толщина пленки окисла делается больше мономолекулярной, он разлагается с

выделением металлич. Au; кислород частично адсорбируется на слое металла, частично рекомбинируется и возвращается в газовую фазу. И. Слоним

63294. Исследование термического разложения тригидратов окиси алюминия. Кальве, Тибон, Пьяла (Contribution à l'étude de la décomposition thermique des trihydrates d'alumine. Calvet Édouard, Thibon Honoré, Pialat Georges), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 225—227 (франц.)

Исследовалось влияние структуры и размеров кристаллов тригидратов Al_2O_3 на т-ру начала разложения. Препараты гидраргиллита (I) и байерита (II) предварительно высушивали при 90—100°, а затем нагревали в токе сухого воздуха в течение 22 час. при постоянной т-ре. Препараты I с размером кристаллич. агрегатов ~40 или 80 μ начинают разлагаться при 145—150°. Разложение I, состоящего из отдельных чешуйчатых кристаллов длиной 1 μ и толщиной 0,1 μ, начинается при 130°. При той же т-ре начинает разлагаться препарат II с частицами 20—25 μ; при 160° разложение идет со значительной скоростью. По данным микрокалориметрич. исследования сорбции воды препаратами I, состоящими из агломератов кристаллов, предварительно нагревавшихся при 110—195°, дегидратация I начинается при 140—154°. Поскольку микрокристаллич. I начинает разлагаться при более низкой т-ре (130°), его уд. поверхность быстро возрастает с т-рой при нагревании > 120°. Н. Полянский

63295. Изучение реакций политионатов с помощью меченой серы. III. Реакция гексатионата. Лунеиок-Бурмакина В. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 311—315

Описаны ранее методом (часть II, РЖХим, 1956, 77597) с применением S^{35} изучен механизм р-ций получения и разложения гексатионатов K и Na. $K_2\overset{*}{S}_4O_6$ получали при —40° вливанием р-ра $K_2\overset{*}{S}_2O_3$ и KNO_2 в р-р HCl. Распределение активности в продуктах отвечает суммарному ур-нию $4\overset{*}{S}SO_3^{2-} + 2NO_2^- + 6H^+ = \overset{*}{S}_2(\overset{*}{S}SO_3)_2^{2-} + 2HSO_3^- + 2NO + 2H_2O$. По-видимому, ион NO_2^- в кислом р-ре является окислителем, вызывающим соединение двух групп SSO_3^{2-} через связь S — S между сульфидными атомами S. Образующийся тетратионат обменивает сульфит-ионы на тиосульфат-ионы и последовательно превращается в пента- и гексатионат. $Na_2\overset{*}{S}_4O_6$ получали при — 15° вливанием водн. р-ра $Na_2S_2O_3$ и HCl в р-р S_2Cl_2 в CCl_4, применяя $\overset{*}{S}_2Cl_2$ или $Na_2\overset{*}{S}_2O_3$. Механизм р-ции состоит в гидролизе S_2Cl_2 с получением неустойчивой тиосернистой к-ты, гидроксильные группы которой быстро замещаются тиосульфатными: $\overset{*}{S}_2Cl_2 + 2H_2O = \overset{*}{S}_2(OH)_2 + 2H^+ + 2Cl^-$; $\overset{*}{S}_2(OH)_2 + 2SSO_3^{2-} = \overset{*}{S}_2(SSO_3)_2^{2-} + 2OH^-$. Разложение гексатионата избытком KCN в разб. р-рах идет по ур-нию $\overset{*}{S}_2(SSO_3)_2^{2-} + 5CN^- + H_2O = SSO_3^{2-} + 2CN\overset{*}{S}^- + CNS^- + SO_4^{2-} + 2HCN$. При разложении гексатионата аммиаком выделяются 2 центральных атома S, причем выделившаяся сера обменивается с сульфидной серой тиосульфата. При действии сульфата на гексатионат образуются тритионат и тиосульфат; активность сульфидных атомов в продуктах разложения одинакова из-за обмена тиосульфатных групп. Обмен в полисульфидной цепочке политионата отсутствует, что позволяет метить в ней лишь часть атомов. При образовании и превращениях политионатов происходит обмен целых групп SO_3 и S_2O_3, атомы S в которых сохраняют свои валентные состояния. И. Слоним

63296. Реакции между перекисными соединениями и роданид-ионами. О существовании «сольватированных» надкислот (надкислот нового типа). Чаньи, Шоймоши (A peroxi-vegyületek és a rodanidionok közötti reakcióról. Megjegyzések a peroxi-sav szalvátok (új tipusú peroxisavak) létezéséhez. Csányi László, Solymosi Frigyes), Maguar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 10, 356—368 (венг.; рез. англ.)

Исследованы р-ции между ионами SCN^- и к-той Каро, а также надуксусной к-той. Установлено, что р-ция между H_2O_2 и ионами SCN^- происходит не вследствие ассоциации диполей с образованием «сольватированных» надкислот (соединений нового типа), а в результате хим. индукции, имеющей место в изучаемой системе. Резюме авторов

63297. О взаимодействии трехокиси молибдена с некоторыми окислами металлов. Печковский В. В., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **27(41)**, 167—171

При нагревании таблеток MoO_3 с отделенными от них фарфоровым кольцом таблетками CaO, MgO, CuO или PbO имеет место образование молибдатов. Перечисленные окислы значительно ускоряют испарения MoO_3. В отсутствие окислов MoO_3 испаряется с заметной скоростью > 600°; в присутствии окислов т-ра начала испарения понижается на 150—175°. На этом основании автор считает возможным взаимодействие MoO_3 с окислами металлов через газовую фазу без непосредственного контакта твердых в-в. Это подтверждается тем, что до 650° кол-во испарившейся MoO_3 соответствует ее кол-ву в образовавшемся молибдате. MoO_3 взаимодействует с заметной скоростью через газовую фазу с MgO при 425°, с CaO — при 450°, с PbO — при 470°, с CuO — при 560. Согласно ранее опубликованным данным, взаимодействие между твердыми окислами при их непосредственном контакте начинается примерно при тех же т-рах (Tamman G., Z. anorgan und allgem. Chem., 1925, **149**, 21). Поэтому автор считает р-ции образования молибдатов не чисто твердофазными и приходит к выводу, что в этих процессах решающую роль играет газовая фаза, образующаяся в результате возгонки MoO_3 Н. Полянский

63298. Непосредственное восстановление растворов нитрата уранила в присутствии анионов фтора. Бродский, Паньи (Reduction directe des solutions de nitrate d'uranyle en presence d'ions fluorure. Brodsky Michel, Pagny Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **24**, № 3, 357—358 (франц.)

При пропускании SO_2 через р-р $UO_2(NO_3)_2$ (I) в присутствии HCOOH и NH_4F или NaF происходит восстановление I по суммарному ур-нию: $2SO_2 + I + HCOOH + 5NH_4F \rightarrow NH_4UF_5$ (II) $+ 2NH_4NO_3 + 2NH_4HSO_3 + CO_2$. Скорость р-ции резко возрастает с т-рой; при 90° она длится 1—2 часа. Необходимо устроенное по сравнению со стехиометрическим кол-во HCOOH и избыток фторида в 30—160%. pH р-ра не изменяется во время р-ции и, в зависимости от конц-ии, равен 3—4. Осадок II (или аналогичного Na-комплекса) промывают р-ром, содержащим 200 *мг/л* фторида (во избежание растворения II), и высушивают при 105° без разложения. При 450° II разлагается до фторида урана. И. Рысс

63299. Механизм молибдатного катализа в йодометрии. Рамана-Рао (Mechanism of molybdate catalysis in iodometry. Ramana Rao D. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 11, 668—669 (англ.)

Молибдат аммония катализирует окисление йодидов хлорным железом, перекисью водорода, пермангана-

том калия, броматом и бихроматом. Механизм катализа состоит в окислении йодида молибдатом по р-ции $2MoO_4^{2-} + 4J^- + 8H^+ \rightleftarrows 2MoO_2J + J_2 + 4H_2O$ и последующем переводе молибденилйодида в соединения Mo (6+) за счет имеющегося в системе окислителя.
И. Слоним

См. также: Элементы и простые в-ва 64045. Строение и св-ва молекул и кристаллов 62881, 62921, 62923—62926. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 63076, 63080, 63082, 63164, 63177, 63179. Комплексн. соед. 62866, 62868, 62879, 62880, 62901, 63049, 63050, 63056, 63210. Системы солевые 63054. Синтез неорг. соед. 63203, 63917

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

63300. **Попытка обнаружения дейтерия в солнечной атмосфере. Кинман** (An attempt to detect deuterium in the solar atmosphere. Kinman T. D.), Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1956, **116**, № 1, 77—87 (англ.)

В спектрах центра и краев солнечного диска вблизи λ 6561,023 A, полученных на интерферометре с разрешающей способностью $1,2 \cdot 10^5$, не обнаружено (в пределах точности метода $H^2 : H^1 = 4 \cdot 10^{-5}$) линий дейтерия. В связи с этим автор сомневается в данных де-Жагера (Jager C. de, Recherches Utrecht, 1952, **13**), получившего $H^2 : H^1 = 14,5 \cdot 10^{-5}$ в этих областях.
А. Чемоданов

63301. **Ионизированный и нейтральный кальций в атмосфере Цефеид η Aquilae и ζ Geminorum. Абботт** (Ionized and neutral calcium in the atmospheres of the Cepheids η Aquilae and ζ Geminorum. Abbott W. N.), Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1956, **116**, № 3, 269—276 (англ.)

Определена зависимость от фазы эквивалентной ширины H и K дублета ионизированного и синглета λ 4227 нейтрального Ca в спектрах η Aquilae (дисперсия спектрографа 12,8 A/*мм*, 8 снимков, сентябрь—октябрь 1952 г.) и ζ Geminorum (дисперсия 2,9 A/*мм*, 10 снимков, январь—апрель 1940—43 гг). Вычислены т-ры ионизации и значения уд. объема кальциевой атмосферы η Aql. и ζ Gem. Вычислена разность фаз между объемными колебаниями атмосферы и пульсацией фотосферы (π) 3,65 для η Aql. и π/4 для ζ Gem.
А. Чемоданов

63302. **Исследование особенностей в звездах класса A. Кремневая звезда HD 34 452. Казати, Хак** (Ricerche sulle stelle di tipo A peculiare. La stella al silicio HD 34 452. Casati Rruna, Hack Margherita), Mem. Soc. astron. ital., 1956, **27**, № 3, 307—328 (итал.; рез. англ.)

Найдена распространенность, выраженная в ед. (lg Nh), следующих элементов в звезде HD 34452 методом Унзольда: H 22,89, He 21,32, и методом кривой роста: C 20,08, 21,30; Mg 20,41; Si 20,29; Fe 18,77.
А. Явнель

63303. **Развитие звезд и образование элементов. Фаулер, Бербидж, Бербидж** (Stellar evolution and the synthesis of the elements. Fowler W. A., Burbidge G. R., Burbidge E. Margaret), Astrophys. J., 1955, **122**, № 2, 271—285 (англ.)

63304. **Твердые частицы в межзвездном пространстве. Хулст** (Solid particles in interstellar space. Hulst H. C. van de), Mém. Soc. roy sci. Liège, 1955, **15**, No. unique, 393—406 (англ.)

63305. **Химическое равновесие внутри планет с собственным тяготением и внутреннее строение Земли. Симадзу** (Chemical equilibrium within self-gravitating planets and internal constitution of the earth. Shimazu Yasuo), J. Phys. Earth, 1956, **4**, № 2, 43—47 (англ.)

Рассмотрено хим. строение моделей планеты, состоящей из трех независимых компонентов Fe—Si—O, в условиях хим. и гидростатич. равновесия в приложении к Земле. Для изотермич. модели (2000°K) показано, что Fe и Si на всех глубинах находятся в виде окислов. С глубиной кол-во FeO повышается, SiO_2 понижается, Fe_2SiO_4 достигает максимума при $x = 0,5$ (x — расстояние от поверхности модели в единицах радиуса). Расчет модели с т-рой 2000°K на поверхности и 6000°K в центре показал, что FeO и SiO_2 разлагаются при $x = 0,5$ и 0,8, соответственно, так что возможно образование металлич. ядра (Fe, Si) и коры, состоящей из Fe_2SiO_4, SiO_2 и изолированного кислорода.
А. Чемоданов

63306. **Алмазы, метеориты и происхождение солнечной системы. Юри** (Diamonds, meteorites, and the origin of the solar system. Urey Harold C.), Astrophys. J., 1956, **124**, № 3, 623—637 (англ.)

Предполагается, что на протяжении истории солнечной системы аккумулировались и разрушались две группы астрономич. объектов астероидальных и лунных размеров. Первичные объекты образовались $4,5 \cdot 10^9$ лет тому назад, нагрелись до точки плавления силикатов, охладились до 500° в течение 10^7—10^8 лет и раздробились на мельчайшие частицы. Вторичные объекты аккумулировались из этих частиц и достигли астероидальных размеров, а затем распались на обломки — метеориты. Эта гипотеза может объяснить значение возраста каменных метеоритов, малое содержание в них щел. металлов, структуру железных метеоритов и наличие в метеоритах алмазов. А. Явнель

63307. **Современное состояние вопроса определения возраста метеоритов. Герлинг Э. К., Рик К. Г.**, Метеоритика, 1956, вып. 14, 54—61

Обзорный доклад на VI метеоритной конференции в Москве (май 1954 г.)
А. Явнель

63308. **Средний химический состав метеоритов. Левин Б. Ю., Козловская С. В., Старкова А. Г.**, Метеоритика, 1956, вып. 14, 38—53

В основу определения среднего состава метеоритного в-ва кладется хим. состав каменной (I) и металлич. (II) частей метеоритов. В итоге критич. сопоставления опубликованных данных о рассеянных элементах и использования наиболее надежных сводок о содержании основных элементов составлена таблица среднего весового содержания 78 хим. элементов в I и II. Если принять среднюю плотность метеоритного в-ва равной 3,6 *г/см³*, близкой к «нормальной» плотности Луны, отношение I к II должно быть равно 6 : 1. Исходя из этих данных, вычислен средний хим. состав метеоритного в-ва (в вес. %): Li $3,2 \cdot 10^{-4}$, Be $0,9 \cdot 10^{-4}$, B $2,6 \cdot 10^{-4}$, C 0,044, N $1 \cdot 10^{-4}$, O 34,6, F 0,004, Na 0,7, Mg 13,9, Al 1,4, Si 17,8, P 0,16, S 2,0, Cl 0,08, K 0,09, Ca 1,6, Sc $5 \cdot 10^{-4}$, Ti 0,07, V 0,008, Cr 0,25, Mn 0,20, Fe 25,6, Co 0,09, Ni 1,4, Cu $4 \cdot 10^{-3}$, Zn $2 \cdot 10^{-3}$, Ga $8 \cdot 10^{-4}$, Ge 0,004. As 0,007, Se $9 \cdot 10^{-4}$, Br $2,2 \cdot 10^{-3}$, Rb $8 \cdot 10^{-4}$, Sr 0,0022, Y $5 \cdot 10^{-4}$.

Zr $9\cdot10^{-3}$, Nb $5\cdot10^{-5}$, Mo $5\cdot10^{-4}$, Ru $2\cdot10^{-4}$, Rh $6\cdot10^{-5}$, Pd $5\cdot10^{-5}$, Ag $5\cdot10^{-5}$, Cd $2\cdot10^{-4}$, In $2\cdot10^{-5}$, Sn $2\cdot10^{-3}$, Sb $4\cdot10^{-5}$, Te $1{,}4\cdot10^{-5}$, J $1\cdot10^{-4}$, Cs $8\cdot10^{-6}$, Ba $7\cdot10^{-4}$, La $2\cdot10^{-2}$, Ce $2\cdot10^{-4}$, Pr $8\cdot10^{-5}$, Nd $3\cdot10^{-4}$, Sm $1\cdot10^{-4}$, Eu $3\cdot10^{-5}$, Gd $1{,}6\cdot10^{-4}$, Tb $5\cdot10^{-5}$, Dy $2\cdot10^{-4}$, Ho $6\cdot10^{-5}$, Er $1{,}7\cdot10^{-3}$, Tu $3\cdot10^{-5}$, Yb $1{,}6\cdot10^{-4}$, Lu $5\cdot10^{-5}$, Hf $8\cdot10^{-5}$, Ta $3\cdot10^{-5}$, W $1{,}7\cdot10^{-3}$, Re $1{,}8\cdot10^{-7}$, Os $1{,}1\cdot10^{-4}$, Ir $6\cdot10^{-5}$, Rt $3\cdot10^{-4}$; Au $2{,}6\cdot10^{-5}$, Hg $9\cdot10^{-7}$, Tl $1{,}4\cdot10^{-5}$, Pb $2\cdot10^{-4}$, Bi $1{,}6\cdot10^{-5}$, Ra $1{,}7\cdot10^{-12}$, Th $2\cdot10^{-5}$, U $5\cdot10^{-6}$.

А. Явнель

63309. **О распространении ксенона и криптона в метеоритах. Герлинг Э. К., Барановская Н. В.,** Метеоритика, 1956, вып. 14, 113—117

Аномалии в изотопном составе ксенона и теллура по И. П. Селинову (Приложение II к кн. Я. И. Френкеля «Принципы теории атомных ядер». Изд-во АН СССР, 1950) объясняются относительно большой добавкой стабильных продуктов деления тяжелых ядер по сравнению с очень малой распространенностью этих элементов. Ввиду большой распространенности ксенона в атмосфере Солнца, деление тяжелых ядер не могло изменить нормальный изотопный состав Xe. Указанная аномалия не может быть объяснена также распадом U^{235} (под действием медленных нейтронов) и спонтанным делением U^{234}, U^{238} и других тяжелых ядер в земных условиях. Было определено содержание Xe и Kr в каменных метеоритах «Саратов» и «Жовтневый хутор» путем отделения Xe + Kr от Ar методом многократной адсорбции и десорбции (три цикла опытов на 4 углях при —100°). Полученные результаты соответственно равны: $< 6\cdot10^{-5}$ *см³/кг* $< 3\cdot10^{-5}$ *см³/кг*, т. е. в среднем $< 3\cdot10^{-8}$%. Отсюда следует, что процессы деления тяжелых ядер, вызванные космич. радиацией, не повышают содержание Xe и также не могут быть причиной его аномального изотопного состава.

А. Явнель

63310. **Сообщение о второй информационной конференции по химии атмосферы в Метеорологическом институте Стокгольмского университета. 31 мая — 4 июня 1955. Эрикссон** (Report on the second informal conference on atmospheric chemistry, held at the Meteorological institute University of Stockholm, May 31 — June 4, 1955. Eriksson Erik), Tellus, 1955, 7, № 3, 388—402 (англ.)

63311. **Теории спектров северного сияния. Ситон** (Theories of the airglow spectrum. Seaton M. J.), Ann. géophys., 1955, **11**, № 2, 232—248 (англ.)

63312. **Теория спектров северного сияния. Бейтс** (Theory of the auroral spectrum. Bates D. R.), Ann. géophys., 1955, **11**, №3, 253—278 (англ.)

63313. **Заметка о радиоактивных компонентах в атмосфере. Уорнерс** (Note on radioactive compounds in the atmosphere. Warners C. J.), Tellus, 1955, 7, № 3, 403—404 (англ.)

63314. **Высокоразрешающая спектроскопия второстепенных атмосферных составляющих. Мижотт** (High-resolution spectroscopy of minor atmospheric constituents. Migeotte M.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1205, 159—160 (англ.)

63315. **Поглощение ультрафиолетового излучения атмосферными газами. Дитчберн** (Absorption of ultra-violet radiation by the atmospheric gases. Ditchburn R. W.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1205, 216—226 (англ.)

В рамках «модельной атмосферы» (Rocket Panel, Phys. Rev., 1952, **88**, 1027) рассмотрены процессы фотодиссоциации и фотоионизации на разных высотах N_2, O_2, N, O, O_3, а также CO_2, CO, H_2O, H_2, NO, N_2O, CH_4, Ar, Ne, He, Na. Вычисленные высоты, соответствующие ионизации N, O, N_2 и O_2, не совпадают с наблюдаемыми высотами ионосферных слоев. Поглощение O_3 происходит на высоте 10—50 *км*. В *D*-слое 80 *км* поглощаются Лиман-лучи. В *E*-слое (110 *км*) начинает преобладать фотоионизация O_2 и O, между *E*- и *F*-слоями (140—150 *км*) — N_2 и N. Библ. 60 назв.

А. Чемоданов

63316. **Природа и распределение полиатомных молекул в атмосфере. Добсон** (Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. Dobson G. M. B.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A236**, № 1205, 187—193 (англ.)

Произведено 21 измерение точек замерзаний в нижней стратосфере, 13 измерений отношения O_3 : воздух в верхней тропосфере и нижней стратосфере над Южной Англией. Установлено, что выше 15 *км* конц-ия водяных паров < 1 *мг/м³*. Наинизшие точки замерзания, измеренные в стратосфере в средних широтах, соответствуют миним. т-рам земной атмосферы. Уменьшение градиента конц-ии H_2O при переходе из тропосферы в нижнюю стратосферу объясняется, повидимому, диффузией H_2O вверх и медленным опусканием сухого воздуха вниз. Максимум конц-ии O_3 находится на высоте 20—25 *км*, максимум отношения O_3 : воздух — на высоте 30—35 *км*.

А. Чемоданов

63317. **Плотности соединений при высоких давлениях и состояние земных недр. Кнопов, Аффен** (The densities of compounds at high pressures and the state of the earth's interior. Knopoff L., Uffen R. J.), J. Geophys. Res., 1954, **59**, № 4, 471—484 (англ.)

Ур-ние состояния сложных в-в определяется с помощью квантовостатистич. метода, основанного на модели атома Томаса — Ферми и применяемого обычно к чистым элементам. Принимается, что сложным соединениям может быть приписан атомный номер *z* гипотетического чистого элемента, имеющего такую же зависимость плотности от давления, как и соединение. Найдено, что для всех вероятных составных частей земных недр (кроме кварца) кривые *P* (*p*) по Берчу — Мурнагану хорошо удовлетворяют эксперим. данным Бриджмена для оливина и при давл. ~ 10^{14} *дн/см²* ассимптотически подходят к теоретич. кривым для соединений по Томасу — Ферми. Если т-ра на границе ядра < $10^{4°}$, то ошибка при использовании квантовостатистич. расчетов для нулевой т-ры < 8%. У основания оболочки Земли (область *D* по Буллену) $z \approx 12$, если она состоит из ультраосновных пород. Для т-ры между 0—5300° *z*, основание оболочки 12,5—13,5 (оливин, содержащий 47—63% Mg_2SiO_4 $z \approx 22$) соответствует ядру, состоящему из Fe (~90%), файялита, форстерита. При наличии фазовых переходов минералов в интервале давлений внутри Земли уменьшится содержание Fe во внешнем ядре, а содержание силикатов возрастет.

Т. Ионас

63318. **Углекислый газ как заменитель твердого углерода при измерениях возраста, основанных на счете активности изотопа C^{14}. Рафтер** (Carbon dioxide as a substitute for solid carbon in ^{14}C age measurements. Rafter T. A.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **B36**, № 4, 363—370 (англ.)

Описан метод приготовления CO_2 для определения возраста породы радиоуглеродным методом. Сжигается углеродсодержащий образец, образующийся CO_2 очищается. Можно получить газ, свободный от электроотрицательных примесей и содержащий лишь следы Rn.

И. В.

63319. **Определение возраста по C^{14} в Новой Зеландии. II. Фергуссон, Рафтер** (New Zealand ^{14}C age measurements-II. Fergusson G. J., Rafter T. A.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **B36**, № 4, 371—374 (англ.)

См. РЖФиз, 1955. 21447. Часть I см. РЖХим, 1955, 37097.

63320. **Определение возраста изверженных и осадочных пород с помощью метода Ar^{40}—K^{40}. Уассер-**

берг, Хейден, Дженсен (A^{40}—K^{40} dating of igneous rocks and sediments. Wasserburg G. J., Hayden R. J., Jensen Kenneth J.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 3, 153—165 (англ.)

На основании литературных и эксперим. данных подтвержден вывод Уэтерилла (РЖХим, 1956, 61288) о различных величинах Ar^{40}/K^{40} в слюдах и полевых шпатах. Для датированных по Pb — U методу образцов слюды вычислено соотношение ветвей распада, равное 0,113. В слюдах удерживается 85% и больше радиогенного Ar^{40}, а пегматитовые калиевые полевые шпаты теряют ~30%. Эта потеря может быть скорректирована использованием величины соотношения ветвей распада 0,085. Возраст 4 аутигенных осадочных минералов (67,6—574 · 10^6 лет), определенный с учетом потери Ar^{40}, согласуется с геологич. шкалой Холмса. Р. Хмельницкий

63321. **К геохимии урана в гранитоидах Червинского массива (Горный Алтай). Таусон Л. В.,** Геохимия, 1956, № 3, 9—17

Изучено распределение U в небольшой интрузии биотитовых порфировидных гранитов варисского возраста, внедрившихся в сланцевые и вулканогенные толщи среднего девона. Содержание U в гранитах (в 10^{-3}%): биотитовых 2,2—2,5 (2 образца), двуслюдяных 1,6—2,5 (3 образца), мусковитовом 1,2, аплитовидном 3,0, гранит-порфире 2,6. По сравнению с остальными минералами, слюды, представленные в основном биотитом, а также акцессорные (монацит и циркон) во всех случаях имеют повышенное содержание U. Ассоциирующие элементы: Y и в меньшей степени Th. Во всех фациях гранитоидов доля неизоморфного легко извлекаемого U колеблется от 30 до 95% от общего содержания U в породе. В гранитоидах из других районов кол-во извлекаемого U 15—87%. Предполагается, что в балансе неизоморфной формы U основную роль играют субмикроскопич. выделения урановых минералов, находящиеся как в кристаллах породообразующих и акцессорных минералов, так и в интерстициях. Р. Хмельницкий

63322. **Соотношение между содержанием урана и P_2O_5 в фосфатных известняках Салento. Беттинали** (Rapporto tra il contenuto di uranio e P_2O_5 nei calcari fosfatici del Salento. Bettinali Carlo), Atti Accad. naz Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 6, 443—446 (итал.)

В 11 образцах содержится 7—950 *г/т* фосфатных известняков U и 1,28—25,52% P_2O_5. Кол-во U в образцах пропорционально кол-ву P_2O_5 в фтороапатите, входящем в состав породы. Отношение U : P_2O_5 составляет 5,90—6,54 · 10^{-4} *г/т*. Эти данные согласуются с величинами, относящимися к «геохимическому равновесию» моря (Sverdrup H. V. The Oceans. New York, 1942). Н. Халатова

63323. **Исследование радиоактивности горы Ир на полуострове Сьюард (Аляска), 1945. Киллин, Ордуэй** (Radioactivity investigations at Ear Mountain Seward Peninsula Alaska, 1945. Killeen P. L., Ordway R. J. Geol. Survey. Bull., 1955, № 1024-C, III, pp. 59—94, map) (англ.)

С помощью Г.—М.-счетчика определялась радиоактивность и хим. методом — содержание U в поверхностных отложениях района. Среднее содержание U в гравии 0,00005%, максим. 0,00035%. Обнаружена радиоактивная рудная жила, содержащая с глубины 2,4 *м* 0, 010% U и на поверхности 0,035%. Эквивалентное кол-во U, определенное по β- и γ-активности, было всегда выше, чем найденное хим. методом, что указывает на повсеместное присутствие Th. Ю. Шуколюков

63324. **Комментарии к биогеохимическим исследованиям в Шонгенке. Фридман** (Comments on biogeochemical prospecting at the Shawangunk mine. Discussion. Friedman Jules), Econ. Geol., 1955, **50**, № 6, 650—651 (англ.)

63325. **Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов. Власов К. А.,** В сб.: Вопр. геохимии и минералогии. М., 1956, 83—93

На примере Ловозерского щел. массива (Кольский п-ов) показано, что кристаллизационная дифференциация наряду с эманационной дифференциацией является основным фактором конц-ии редких и рассеянных элементов и образования их месторождений. Большое влияние оказывает при этом геологич. среда: тектоника, давление, хим. состав, теплопроводность вмещающих пород и т. д. Наиболее благоприятными концентраторами редких металлов являются пегматитовые тела большой мощности (при условии обогащенности магмы летучими компонентами), когда медленная кристаллизация гигантских форм полевых шпатов и кварца приводит к оттеснению летучих в центральную или в одну из краевых частей тела. Здесь образуются самостоятельные редкометальные минералы: танталит, берилл, сподумен и др. Присутствие большого кол-ва летучих, являющихся, как известно, емкостными теплоносителями, способствует замедленной кристаллизации и, следовательно, дифференциации и большой конц-ии редких металлов. Автор считает, что в случае рассеяния эти металлы присутствуют в магматич. породе в мол. состоянии, т. е. в виде первичных микроминералов, открытие и изучение которых положит начало новой ветви в минералогии (подобно микробиологии в биологии). Г. Воробьев

63326. **К генеалогии включений. Гюбелин** (A contribution to the genealogy of inclusions. Gübelin E. J.), J. Gemmology, 1957, **6**, № 1, 1—47 (англ.)

Включения в минералах по их генезису подразделяются: первичные — автогенные и ксеногенные; вторичные залеченные трещины и включения, образовавшиеся при эксолюции. Автогенными называются включения в кристалле маточного р-ра или расплава, образование которых связано с некоторыми особенностями кристаллич. роста. Ксеногенные — включения в кристалле инородных твердых, жидких или газообразных в-в. Оба вида первичных включений связаны с фазами роста включающего кристалла и располагаются в нем согласно кристаллографич. направлениям. Большинство вторичных жидких включений возникает в процессе залечивания трещин в минералах, образовавшихся под действием различных причин после окончания кристаллич. роста. Такого рода включения располагаются в кристалле в различных направлениях, редко следуя кристаллографич. ориентации. Приводится описание типичных включений в некоторых драгоценных камнях: алмазе, корунде, берилле, кварце, топазе и флюорите. Прилагаются 63 микрофотографии различных типов включений. Л. Листова

63327. **Комплексные методы исследований при поисках бора. Буялов Н. И., Швыряева А. М.,** Сб. статей Всес. заочн. политехн. ин-та, 1956, вып. 13, 35—48

На территориях, перспективных в отношении B, растительный покров может использоваться в качестве косвенного показателя бороносных пород. На участках с низким содержанием B в породах ($n \cdot 10^{-2}$%) растительность имеет нормальное развитие, на участках с повышенным содержанием B она приобретает уродливые формы, подвергается заболеваниям и при высоких содержаниях B отсутствует совсем, за исключением таких боровыносливых растений, как кермек, натронная солянка, белая полынь. И. Липова

63328. О беравните-элеонорите. Фишер (Über Beraunit — Eleonorit. Fischer E.), Heidelberg Beitr. Mineral. und Petrogr., 1956, 5, № 3, 204—209 (нем.)

Для решения вопроса об идентичности бераунита (Breihaupt A., Vollständiges Handbuch der Mineralogie, 1841, 2, 156) и элеонорита (Nies A., Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., 1877, 176) автор исследовал образцы этих минералов из различных месторождений. Сравнение результатов кристаллографич. измерений с аналогичными литературными данными и хим. анализами показало сходство бераунитов из Ауэрбаха (Верхний Пфальц), Крейцберг — Плейштейна и Збирова (Чехословакия) с элеоноритом, но не решило окончательно вопроса об идентичности этих двух минералов. В числе других приведены новые данные для элеонорита: пространственная группа $C2/c$; элементарная ячейка: $a_0 = 20{,}59$, $b_0 = 5{,}152$, $c = 19{,}23$, $\beta = 94°06'$; уд. в. 3,01. Г. Воробьев

63329. Фенолит и эвдиалит из Джебель-Феззана. Борде, Фрёлон, Лефран (Phonolite et eudialyte du Jebel Fezzan. Bordet P., Freulon J. M., Lefranc J. P.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 7—9, 425—431 (франц.)

63330. Минералогия никопольских марганцовых руд в связи с ролью диагенеза в рудном минералообразовании. Грязнов В. И., Вопр. минералогии осадоч. образований. Кн. 3—4, Львов, Львовск. ун-т, 1956, 212—226

Минералогический состав, текстура и характер распределения важнейших элементов свидетельствуют о решающем значении процессов диагенеза в формировании марганцовых руд морского осадочного происхождения. Описан процесс замещения гидрогетитовых руд гидроокислами марганца и манганитовых руд пиролюзитовыми. В создании карбонатных руд ведущая роль принадлежит процессам восстановления окисных соединений Mn и Fe и процессам перекристаллизации первично-коллоидных соединений. В период рудоотложения в осадки поступало значительное кол-во органич. в-ва, обусловившее восстановительный характер диагенеза. Последний играл значительную роль в обособлении Mn от Si и конц-ии Mn (в 1,25—1,37 раза), P и Ca. И. Липова

63331. Минералогическое изучение руд Витватерсранда. Соммерлатт (Mineralogical observations on Witwatersrand ores. Sommerlatte Herbert W. A.), Mining Mag., 1955, 93, № 3, 142—152 (англ.)

63332. Геологические условия образования некоторых штокверков и зональность оруденения. Щерба Г. Н., Изв. АН КазССР, Сер. геол., 1955, вып. 21, 3—13 (рез. каз.)

63333. О находке самородного олова в Северной Киргизии. Туровский С. Д., Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1956, вып. 8, 125—129

В Кастекских горах Заилийского Ала-Тау в сиенитах, гранит-порфирах, аляскитах, кварцево-полиметаллич. и «безрудных» кварцевых жилах обнаружено самородное олово (I) в кол-ве до 3 *г/т* (размер крупинок до 6—7 *мм*). Возраст всех названных образований варисский. Отмечено уменьшение содержания I в изверженных породах по мере удаления от них жил и аляскитов. Ассоциирующие в протолочках минералы: циртолит, пирит, галенит, арсенопирит, молибденит, флюорит, свинец самородный, касситерит, халькопирит, барит и др. Спектроскопич. состав I из сиенитов, гранит-порфиров и «безрудной» жилы соответственно (в цифрах относительной интенсивности линий, от 7— очень сильные линии, до 1 — ничтожные следы): Pb 7, 7,7; Sb 7, 6, 6; Bi 7, 6, 7; Cu 6, 6, 6; Si 6, 6, 6; Ag 5, 5, 3; Fe 4, 5, 5; As —, 3, 4; Ni —, 4, —; Mo —, 4, —; Ca 4, 3, —; Al 4, 3, —; Mg 3, 2, 2; Mn 4, 3, 3; Ti 6, —, —. Спектральные анализы технич. и гранулированного Sn подтвердили природное происхождение I. Г. Воробьев

63334. О взаимодействии оловянного и полиметаллического оруденения с дайками в Южном Приморье. Фаворская М. А., Изв. АН СССР. Сер. геол. 1957, № 1, 52—66

Автор выделяет среди молодых даек Южного Приморья две генетич. группы: дайки — корни эффузивов, представленные липаритами, порфиритами и базальтами и дайки, связанные с интрузиями и сложенные спессартитами и дорит-порфиритами. Относительно касситерито-сульфидного и полиметаллич. оруденения в каждой группе различаются дорудные и послерудные дайки, а среди интрузивных — и внутриминерализационные образования. Автор предполагает, что отделение рудных эманаций от силикатного расплава в ходе эволюции магматич. очага происходило не в конечную стадию, а несколько раньше, после чего магматич. и рудная ветви развивались самостоятельно. В. Кудряшова

63335. Состав руд медного рудника Ллойд, Баррага в Новом Южном Уэльсе [Австралия]. Стантон (The composition of ore from the Gloyd Copper Mine, Burraga, N. S. W. Stanton R. L.), Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgy, 1955, № 176, 29—35 (англ.)

Изучен минералогич. состав и генезис руд названного месторождения, геологич. строение которого описано ранее (РЖГео, 1956, 4502). Главными нерудными минералами являются: кварц, серицит, в подчиненном кол-ве мусковит, кальцит, биотит. Выявлена следующая последовательность образования основных минералов: пирит — пирротин — арсенопирит — халькопирит, сфалерит, галенит. Вторичный пирит вместе с марказитом замещает пирротин, по-видимому, в период образования халькопирита. В малых кол-вах в рудах обнаружены дискразит, самородный висмут, бисмутинит, магнетит, никколит (возможно, брейтгауптит) и самородное золото; все они, очевидно, являются поздними. Исходя из присутствия пирротина, наличия текстур распада твердого р-ра халькопирита и сфалерита, а также содержания Fe в последнем, автор считает, что образование главных рудных минералов происходило в интервале 600—650°. В. Александров

63336. Предварительное сообщение об исследовании жил шахты Фердинанд в Кремнице. Бёмер, Михалов (Předbežná zpráva o výskume žíl Ferdinandovej šachty v Kremnici. Böhmer Miloslav, Michalov Ján), Geol. práce SAV. Zprávy, 1956, № 9, 127—132 (словацк.; рез. русск., нем.)

Краткое сообщение о характере рудопроявления Au в эпитермальных жилах, связанных с третичными вулканич. породами. В 1-ю фазу минерализации образовался кварц с вкраплениями пирита и рассеянным Au в этих минералах. Au 2-й фазы приурочено к друзовым пустотам и трещинам в кварце II-й генерации; ассоциирующие минералы: пирит, арсенопирит, марказит, халькопирит, пираргирит, тетраэдрит, галенит и сфалерит. Г. Воробьев

63337. Минералогические и некоторые генетические особенности одного из сурьмяных месторождений Южного Тянь-Шаня. Мустафин К. Т., Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, вып. 8, 79—106

Произведено детальное минералогич. изучение руд, включающих > 50 минералов. Месторождение приурочено к породам нижней и верхней перми. Гидротермальная деятельность носила длительный и пульсационный характер. Отмечены 3 фазы минерализации: золото-колчеданная, полиметаллич. и сурьмяная. Средний состав жильной и рудной частей (в %): кварц 60,

барит 15, кальцит 15, остальные 10; антимонит 35, пирит 30, сфалерит 15, сульфоантимонаты Pb 15, блеклые руды 2, остальные 3. Результаты микрохим. анализа (в %): арсенопирит — As 30, 81, Fe 49,83, S 17,44, Sb 4,30, антимонит II Sb 73,26, S 25,14, Pb 0,14; антимонит III Sb 57,73; 70, S 20,06; 21,81; блеклая руда — Cu 25,30; 31; Sb 23,57; 25,94; S 8,19; 19,09; As 3,50; 2,20; Zn 0,15; 3,86; Pb 7,77; валентинит — Sb 65,24, S 0,14. Выполнены спектральные анализы пирита, арсенопирита, пирротина, сфалерита, антимонита I, II, и III, буланжерита, джемсонита, цинкенита, барита, тетраэдрита, вольфсбергита. Г. Воробьев

63338. **Метасоматическое изменение серпентинитов в «слюдиты» около кварцевой жилы Горы Хрустальной на Урале. Вертушков Г. Н., Авдонин В. Н.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 1, 65—71

Серпентиниты у восточного бока кварцевой жилы превращены в слюдиты и тальковые сланцы. Слюдиты представлены биотитом с редкими листочками мусковита, зернами апатита, пирита, кварца и молибденита. Биотит дает ряд реакционных замещений от типичного черного биотита ($N_g \simeq N_m = 1{,}635$) через зеленый ($N_g \simeq N_m = 1{,}623$) до сине-зеленого ($N_g \simeq N_m = 1{,}592$). Последний замещается железистым тальком ($N_g \simeq 1{,}578$). Все разности биотита и тальк содержат примеси элементов Mn, V, Ti, Cu, Ni, Cr, Ga. Мусковит характеризуется высоким содержанием ферримусковитовой молекулы ($N_g \simeq N_m = 1{,}612$). Первостепенное значение при образовании слюдитов Горы Хрустальной имели соединения K и Al при участии Cl и F. Образование талькового сланца шло за счет гидролиза слюд биотитового слюдита в эндогенных условиях с частичным или полным выносом K, Fe и Al. Это вторая стадия околорудного изменения породы отделена от первой (слюдиты) тектонич. подвижками. Характерно, что в диоритах западного контакта той же жилы темноцветный первичный минерал (вероятно, роговая обманка) также превращен в слюдит. В. Кудряшова

63339. **Профиль цехштейнангидрита с включениями монтмориллонита и аномальной разновидности серпентина. Фрюхтбауэр, Гольдшмидт** (Ein Zechsteinanhydrit-Profil mit Einlagerungen von Montmorillonit und einer abweichenden Serpentinvarietät. Füchtbauer Hans, Goldshmidt Hertha), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1956, 5, № 3, 187—203 (нем.)

Детальным петрографич. исследованием разреза цехштейнангидрита установлено присутствие в ангидрите включений каменной соли, глауберита, полигалита, тахгидрита, целестина и кварца. Наличие в кернах темных слоев, состоящих в основном из доломита и, реже, кальцита, свидетельствует о циклич. характере осаждения. В узко ограниченном (12 *м*) пластич. слое встречаются многочисленные обломки размером до 5 *см*, которые наряду с доломитом содержат до 40% монтмориллонита и некоторое кол-во α-кристабалита, что говорит в пользу образования их из кристаллич. туфов. Местами темные слои содержат до 40% неизвестного минерала, который рентгенографически не отличается от нормального талька, а по хим., оптич. и термич. свойствам занимает промежуточное положение между тальком и серпентином. Этот минерал «серпентинтальк» образовался из доломита путем привноса SiO_2 в ходе динамометаморфизма ангидрида (стресс-минерал). Л. Афанасьева

63340. **К вопросу о слюдоносности Средней Азии, Казахстана и Алтая. Роженец В. М.,** Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1956, вып. 8, 121—124

63341. **Исследование химического состава газообразных включений в кварце из различных месторождений. Умова М. А., Глебов Р. И., Шибанов П. П.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 519—521

Состав газовых включений определялся при помощи специально сконструированной установки, позволяющей выделять включения без нагревания минералов, применяя измельчение в вакуумной шаровой мельнице. Включения в кварцах из различных месторождений оказались резко различными по составу: из шеелитовой жилы Березовского месторождения (в %) — CO_2 82,0—94,0, Cl_2 0,02, O_2 1,0—4,0, H_2 2,0—10,0, N_2 0,0—8,0; из сульфидной жилы того же месторождения CO_2 83,0—90,0, Cl_2 0,02, O_2 2,0—4,0, H_2 6,0—8,0 и N_2 0,0—7,0; из Горы Хрустальной — CO_2 40,0—51,0, Cl_2 0,01—2,0, O_2 2,0—8,0, H_2 46,0—50,0 N_2 0,0—1,0; из Белореченского колчеданного месторождения — CO_2 3,0—14,0, Cl_2 0,2, O_2 5,0—8,0, H_2 38,0—68,0 и N_2 23,0—41,0. Непредельные углеводороды и CO отсутствовали во всех образцах. Состав включений соответствует имеющимся представлениям об условиях формирования соответствующих месторождений. Л. Листова

63342. **Генезис кварца железистых кварцитов Кривого Рога. Беседин В. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 2, 329—332

Об обломочном происхождении кварца свидетельствует остроугольная форма его зерен в наименее метаморфизованных разностях пород и наличие прослоев метабрекчий. Различная степень зернистости объясняется, по-видимому, дифференциацией осадочного материала. При метаморфизме кластогенные зерна перекристаллизовались, образовав полизернистые агрегаты. И. Липова

63343. **Сравнительная характеристика хрусталеносных кварцевых жил и жил альпийского типа. Лизько Е. М.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1956, № 10, 94—104

Промышленные месторождения горного хрусталя представлены двумя генетич. типами: хрусталеносными кварцевыми жилами и жилами альпийского типа. Последние являются типичными латераль-секреционными образованиями, сформированными в процессе метаморфизма во время складчатости. Минералообразующие р-ры приобрели активность при метаморфизме и не имеют видимой связи с активным магматич. очагом. Хрусталеносные кварцевые жилы являются гидротермальными образованиями. Специфич. особенностью, отличающей их от рудоносных кварцевых жил и сближающей с альпийскими жилами, является извлечение компонентов из вмещающих пород. И. Липова

63344. **Некоторые соображения о генезисе месторождений монотермитовых огнеупорных глин часовъярского типа и о природе монотермита. Микей А. Я.** В кн.: Вопр. минералогии осадочн. образований. 2. Львов, Львовск. ун-т, 1955, 194—203

По данным минералогич. и хим. исследований огнеупорные глины Часов-Яра на Украине характеризуются повышенным содержанием SO_3, органич. в-ва, хлор-иона, а также повышенным кол-вом окислов одно- и двувалентных металлов, связанным с монотермитовой природой глин. Монотермит рассматривается как глинистый гель, сорбировавший из рапы щелочи и щел. земли. Устанавливается гипергенное образование левигита (игнатьевита) в толще монотермитовых глин в результате экзотермич. окисления исходного моносульфида Fe в сульфат. И. Липова

63345. **Монтмориллонитовая глина из нижнемеловых пестроцветных отложений бассейна реки Кии в Западной Сибири. Михайлов Б. М.,** Уч. зап. ЛГУ, 1955, № 188, 108—116

63346. **Методы исследования глин и керамических материалов. Феррер-Ольмос** (Métodos de investigación de las arcillas y materiales cerámicos. Fer-

rer Olmos L.), Ion, 1956, 16, № 183, 590—595, 588 (исп.)

Обзор. Библ. 39 назв.

63347. **Идентификация кальцита и арагонита в гротах де Мули (Арьеж) и ущельях Сен-Поль (Верхняя Гаронна). Тромб, Фоэкс** (Identification de la calcite et de l'aragonite dans la grotte de Moulis (Ariège) et le gouffre de Saint-Paul (Haute-Garonne). Trombe F., Foëx M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, 78, № 7—9, 410—417 (франц.)

63348. **К биогеохимии кизельгура. Мельдау, Робертсон, Туидили** (Zur Biogeochemie der Kieselgur. Meldau Robert, Robertson Robert H. S., Twedily Alexander E.), Tonind.-Ztg, 1954, 78, № 23/24, 387—392 (нем.)

В диатомите сохраняются различные минер. включения, окислы Al, Fe, Mg и Ca. В процессе захоронения в течение длительного времени диатомовый гель теряет воду и органич. в-во, что приводит к увеличению соотношения Mg : CaO. В конечном итоге диатомовый гель, по мнению авторов, превращается в базальт. Диатомовый гель способен к активному обмену катионов и не кристаллизуется подобно опаловому в-ву ископаемых диатомовых. М. Яншина

63349. **Геолого-петрографическая характеристика магматических пород бассейна р. Могов. Ахмеров Д. Х.,** Тр. АН ТаджССР, 1956, 58, 63—74

В районе выделяются послесреднекарбоновые порфировидные биотитовые граниты, образующие, по отношению к тектонич. строению, ядерный массив и трещинные плутоны аплитовидных гранитов, гранодиорит-порфиров, граносиенитов, сиенитпорфиров и биотитовых сиенитов пермского возраста. Для этих пород характерно понижение содержания Si и повышение Fe, Mg и Ca в направлении от ранних к более поздним разностям, а также повышение летучих компонентов в щел. породах, особенно в биотитовых сиенитах. Это позволяет генетически связывать с ними флюоритовое оруденение южного склона Гиссарского хребта. Разнообразие магматич. пород района при определенной направленности их химизма автор считает результатом дифференциации гранитной магмы. Приведены хим. анализы перечисленных пород. В. Кудряшова

63350. **Химические особенности кристаллизации гранитов главной интрузивной фазы Каибского массива. Дмитриев Л. В.,** Геохимия, 1956, № 3, 50—64

По данным хим. и спектральных анализов 40 проб определен хим. состав трех разновидностей гранита (в %): равномернозернистая (из глубинных частей интрузии) SiO_2 74,5, Al_2O_3 13,8, Fe_2O_3 1,55, MgO 0,10, CaO 1,26, Na_2O 2,85, K_2O 4,00; резко порфировидная (из апикальных частей) SiO_2 72,42, TiO_2 0,19, Al_2O_3 15,02, Fe_2O_3 1,05, FeO 0,94, MnO 0,09, MgO 0,18, CaO 1,40, Na_2O 3,04, K_2O 5,44, H_2O- 0,68, BaO 0,04; слабо порфировидная (из промежуточных зон) SiO_2 71,36, TiO_2 0,18, Al_2O_3 13,92, Fe_2O_3 0,81, FeO 1,45, MnO 1,12, MgO 0,43, CaO 2,08, Na_2O 3,44, K_2O 5,87, H_2O+ 0,10, H_2O- 0,38, BaO 0,06.

Кристаллизация гранита происходит в закрытой системе, состояние которой зависит от конц-ии в расплаве каждого из главных компонентов. В ходе процесса резко уменьшается содержание CaO и медленнее SiO_2 и Na_2O; содержание Fe_2O_3, FeO, MgO, K_2O, CO_2 увеличивается, достигая предела к концу процесса; конц-ия Al_2O_3 почти не изменяется. Порядок кристаллизации подчиняется закону эвтектики. Отмечены три этапа кристаллизации: 1) выпадение из гранитного расплава основного плагиоклаза, кварца и натриевого ортоклаза; 2) кристаллизация из оставшегося аляскитового расплава ортоклаза, кварца и альбита; 3) выделение из остаточного сиенитового расплава микроклина, биотита, кварца, кислого альбита и акцессорных минералов. Т. Ионас

63351. **К генезису интрузивных пород Памбакского и Геджалинского хребтов. Баласанян С. И.,** Изв. АН АрмССР, 1955, 8, № 3, 41—57 (рез. арм.)

63352. **Некоторые генетические особенности лампрофиров. Бабаев К. Л.,** Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 177—187

Рассматривая лампрофиры многих районов, автор выделяет среди них два типа: 1) связанные с диоритами и имеющие ассимиляционное происхождение и 2) связанные с гранитными интрузиями, гибридного (глубинно-ассимиляционного) генезиса. К 1-му типу относятся жильные образования Султан-Уиздагских гор (Средняя Азия). По минералогич. составу они приближаются к керсантитам, отличаясь лишь сравнительно большим содержанием кварца и отсутствием пироксена. По хим. составу они резко отличаются от средних типов керсантитов по Бегеру. Из сравнения с хим. и минералогич. составом вмещающих пород устанавливается существенное влияние последних на состав лампрофиров. Отмечено, что поскольку исходным материалом лампрофировых расплавов являются флюидные продукты гранитоидных интрузий, из которых в других условиях образуются пегматиты и гидротермолиты, лампрофиры могут быть промышленно рудоносными. В. Кудряшова

63353. **Фациальные химико-минералогические различия в составе крупнозернистых и графических гранит-пегматитовых пород и гранит-аплитов. Чирвинский П. Н.** Вопр. геологии Азии, 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, 726—734

63354. **Слюдистые пегматиты хребта Хартс в Центральной Австралии. Джоклик** (The mica-bearing pegmatites of the Harts Range, Central Australia. Joklik G. F.), Econ. Geol., 1955, 50, № 6, 625—649 (англ.)

63355. **Геохимия пелитовых пород. Часть III. Макроэлементы и общая геохимия. Шоу** (Geochemistry of pelitic rocks. Part III. Major elements and general geochemistry. Shaw Denis M.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, № 7, 919—934 (англ.)

Определен модальный и хим. состав глин, глинистых сланцев, аспидных сланцев, филлитов, кристаллич. сланцев и гнейсов, отражающий все основные стадии метаморфизма. По 155 анализам выведен средний состав пелитов (с величиной отклонения в скобках), в %: SiO_2 61,54 (4,68), TiO_2 0,82 (0,61), Al_2O_3 16,95 (4,21), Fe_2O_3 2,56 (1,97), FeO 3,90 (2,25), MgO 2,52 (1,91), CaO 1,76 (2,03), Na_2O 1,84 (1,18), K_2O 3,45 (1,32), H_2O 3,47 (2,25), CO_2 1,67 (2,37). По сравнению с кларками отмечается обогащение пород Al_2O_3 и, возможно, TiO_2 в ущерб CaO, Na_2O и CO_2. В процессе незначительного метасоматоза, сопутствующего метаморфизму, произошло некоторое увеличение содержания CaO и Na_2O с попутным изменением в составе микроэлементов. Общий ход метаморфизма не повлиял на хим. состав пелитов, за исключением резкой потери H_2O и CO_2, характеризующих тем самым степень метаморфизма. Часть II см. РЖХим, 1956, 64753.

Г. Воробьев

63356. **О древнейших карбонатных породах на Русской платформе (по данным глубокого бурения). Веселовская М. М.,** Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 604—606

Впервые для архея Русской платформы в западной части Токмаковского свода обнаружены доломиты. Уточненный возраст: верхний архей (ладожская формация?). Произведен хим. анализ. Г. Воробьев

63357. **Осадочные минералого-геохимические фации. Теодорович Г. И.,** Вопр. минералогии осадоч.

образований. Кн. 3—4. Львов, Львовск. ун-т, 1956, 39—56

Рассмотрены условия образования осадочных полезных ископаемых. Выделен ряд минералого-геохим. фаций в субаквальных и субаэральных отложениях по профилю окислительно-восстановительного потенциала и преобладающим значениям pH осадка, а также основные типы естественных фаций. Отмечены условия осадочной хим. дифференциации (9 форм) и области бассейнов, наиболее богатые разнообразными минер. ассоциациями: периферия морских бассейнов и пояс окружающих их морских лагун-заливов, зоны медленных донных течений и т. д. Т. Ионас

63358. О формах фосфорной кислоты в основных почвенных разностях Ширванской степи. Мусабекова Э. С., Тр. Ин-та почвовед. и агрохимии. АН АзербССР, 1955, **7**, 129—132 (рез. азерб.)

В изученных почвах со щел. р-цией P находится в большей части в соединениях с Ca, содержание же органич. P в них незначительно и растворимость его мала. Содержание наиболее усвояемой формы фосфорной к-ты, растворимой в водн. вытяжке и вытяжке 1% K_2CO_3, составляет соответственно 0,3—0,7 и 3,2—7,1 P_2O_5 (в *мг/кг*). Наибольшее кол-во валовой P_2O_5 обнаружено в сероземе (140—160 *мг* на 100 *г*), но наибольшее кол-во растворимого органич. P в доступной для растений форме обнаружено в бурых и серо-бурых почвах. Л. Матвеева

63359. Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным. Овчинников Л. Н., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 1, 141—143

Экспериментально установлено, что фильтрационный эффект (отставание растворенного в-ва от р-рителя) растет с увеличением радиуса фильтрующегося гидратированного иона (или радиуса фильтрующейся частицы вообще) и давления на р-р и уменьшается с ростом т-ры. размера пор фильтрующей среды, конц-ии р-ра и его коэф. диффузии. А. Чемоданов

63360. О сопряженной миграции веществ в твердой и жидкой фазах. Ольшанский Я. И., Геохимия, 1956, № 4, 38—44

На примере сопряженной миграции халькозина в твердой и газообразной фазах и сопряженного переноса йодирита в 0,1 н. р-ре HJ (в направлении понижающейся т-ры) показано, что миграция в-ва может происходить по электрохим. механизму, причем одни частицы (ионы или электроны) перемещаются по твердой фазе, а другие — через р-р или газовую фазу. При этом мигрирующее вещество в переносящем р-ре может быть практически нерастворимо. А. Чемоданов

63361. К изучению химизма соленых вод Бельгии. Риддер (Bijdrage tot de kennis van het chemisme der brakke wateren van Belgie. Ridder M. de), Biol. jaarb., 1956, **23**, 72—103 (голл.)

Исследован хим. состав воды трех озер, различающихся по содержанию хлоридов, в период с июня 1949 г. по август 1951 г.: пресного, средней солености, засоленного. Содержание отдельных компонентов в озерах соответственно колебалось в пределах (*мг/л*): Ca 63,4—10,50, 117—218, 465—2254. Хлориды 206—382, 100—5000, 630—22550. Сульфаты 87—275, 119—633, 581—2918, фосфаты 0—0,54, 0,0—4,0, 0,11—1,44, растворенный O_2 (в % насыщения) 71—181, 70—270, 74—155; щелочность 4,2—5,2; 2,6—6,8; 3,0—4,9. Содержание нитратов во всех озерах одинаково 1,5—2,0 *мг/л*, окисляемость (в *мг/л* O_2) 52—74, 44—163, 60—148, pH 7,1—8,3; 7,2—9,3; 8,1—9,3. Fe и нитритов не обнаружено. М. Тойкка

63362. Химическое изучение метаболизма озер. 1—4. Сайдзё (湖沼における物質代謝の化學的研究. 第1〜4報○西條八束)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 917—936 (японск.)

1. Исследованы основные физ. и хим. свойства воды 3 небольших озер Нисина (Кисаки, Накадзуна, Аоки), находящихся в префектуре Нагано (Япония) на 800 *м* над уровнем моря и связанных между собой рекой.

2. Максим. содержание хлорофилла в воде (*мг* на 1 $м^3$): в озере Кисаки 2.32 *мг*, Накадзуна 3,65 *мг*, Аоки 0,51 *мг*. Колебания содержания хлорофилла в зависимости от времени наиболее значительны в озере Накадзуна, что связывается с более интенсивным притоком и оттоком воды. Исследована зависимость между содержанием хлорофилла и замутненностью. При значительном содержании хлорофилла растительный планктон является важной причиной замутненности.

3. На основании данных определения хлорофилла предположена продуктивность 3 озер по методу (Manning W. M., Juday R. E., Trans. Wisconsin Acad. Sci., 1941, **33**, 363). Максим. продуктивность на единицу площади была на озере Накадзуна 733 $мг/м^2$ O_2 в день. В озере Аоки с небольшим содержанием хлорофилла благодаря большой прозрачности и, следовательно, хорошим световым условиям продуктивность на единицу площади была незначительно меньше, чем в остальных озерах.

4. Определено кол-во осадившихся в-в в 3 озерах и содержание в них N и C. Исследовано также вертикальное распределение органич. в-в. Результаты сопоставлены с данными для озер Сува и Кувана. Установлена тесная связь между кол-вом осадившихся N и C и средней глубиной. Исследована зависимость между органич. осадком, образованным внутри озера, и неорганич. осадком, принесенным извне. Количественно установлено, что при большем количестве осадка в нем содержится много неорганических веществ при небольшом кол-ве — органических. Л. Левин

63363. Устойчивость пересыщенных растворов в системе $CaCO_3$—H_2O—CO_2. (Исследование природных вод). Товбин М. В., Коненко А. Д., Укр. хим. ж., 1954, **20**, № 5, 578—582

63364. Новый график и формула состава природных вод. Дуров С. А., Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, 1955, **25**, 49—58

63365. О карбонатном равновесии в углекислых минеральных водах. Левченко В. М., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 6, 1117—1119

Газирующие при выходе на поверхность минер. воды на некоторой глубине содержат весь газ в р-ре. Предлагается ф-ла расчета парц. давления CO_2 в подземных условиях на основании состава углекислых минер. вод с учетом т-ры и ионной силы р-ра: $X(2x + A)^2 = K' : f_{Ca^{2+}} f^2_{HCO_3^-} C_{CO_2}$, где X — конц-ия Ca, $2x$ — эквивалентное кол-во HCO_3^-, A — общее содержание HCO_3^- за вычетом $2x$, K' — отношение констант диссоциации угольной к-ты $= KK_{a_1} / K_{a_2}$, f — факторы активности ионов Ca и HCO_3, C_{CO_2} — равновесная конц-ия CO_2. Вычисленное вышеописанным образом парц. давление совпадает с величиной, определенной на основании соотношения между дебитом свободно выделяющегося газа и дебитом минер. воды. В. Красинцева

См. также: Изотопы 63000, 63018. Структура, состав и св-ва минералов 62927, 62928, 62929. Состав и св-ва руд 63769. Распределение элементов в природных объектах 63779. Др. вопр. 63758.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

63366. **Мезо-ионные соединения. Бейкер, Оллис** (Meso-ionic compounds. Baker Wilson, Ollis W. D.), Quart. Revs. London, Chem. Soc., 1957, **11**, № 1, 15—29 (англ.)

Обзор, посвященный строению и свойствам сиднонов и аналогично построенных соединений. Библ. 45 назв. См. также РЖХим, 1956, 50598.

М. Вольпин

63367. **Новые соли тропилия. Полярография иона тропилия. Вольпин М. Е., Жданов С. И., Курсанов Д. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 264—266

Получены новые соли ароматич. семичленного иона тропилия $C_7H_7 \cdot ClO_4$ (I), $(C_7H_7)_2 \cdot PtCl_6$ (II), $C_7H_7 \cdot B(C_6H_5)_4$ (III). В отличие от галоидных солей тропилия (РЖХим, 1955, 9419) они трудно растворимы в воде и спирте. Ниже приведена растворимость в *г* при 20° в 100 *г* воды и спирта: **I**, 3,2, 0,26; **II**, 0,35, 0,03; **III**, ~0,01, —. Строение **III** указывает на чисто ионный характер связи $C_7H_7^+$ с анионом. Изучено полярографич. восстановление (в водн. р-рах LiCl) **I** и бромистого тропилия. В области от —0,2 до —1,5 *в* они дают 3 или 4 волны (в зависимости от конц-ии). Обнаружена также поверхностная активность солей тропилия на положительно заряженной поверхности Hg.

М. Вольпин

63368. **Новый путь получения соединений тропилия и метилтропилия. Курсанов Д. Н., Вольпин М. Е.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 2, 339—342

Показано, что при действии на циклогептатриен (I) различных электрофильных реагентов (конц. H_2SO_4, конц. HNO_3, CrO_3, BF_3, $AlCl_3$, SeO_2, SO_2Cl_2, PCl_5) происходит отрыв пары электронов и атома водорода от циклогептатриена и превращение его в ароматич. систему тропилия (II). Наибольшее кол-во **II** образуется при р-ции **I** с PCl_5 по схеме:

I + PCl₅ → [...] → II + HCl + PCl₃ + Cl⁻

Эта р-ция может служить хорошим препаративным методом получения солей тропилия. 4,1 *г* PCl_5, 40 *мл* CCl_4 и 0,91 *г* **I** перемешивают 1 час и кипятят 15 мин. Выпадает обильный белый осадок, который быстро отсасывают, промывают CCl_4 и осторожно разлагают при охлаждении 4 *мл* воды. Осаждением 4%-ной $HClO_4$ получают перхлорат **II**, выход 80%; а из фильтрата осаждением H_2PtCl_6 осаждают дополнительно 10% хлорплатината **II**. При проведении р-ции при ~20° (2,5 часа перемешивания и стояние ~12 час.) выход **II** 98%. Аналогично из метилциклогептатриена и PCl_5 получен хлорплатинат метилтропилия, выход ~50%.

М. Вольпин

63369. **Дибензо-(а, е)-тропилиевый и 5-фенилдибензо-(а, е)-тропилиевый катионы. Берти** (Dibenzo [a, e] tropylium and 5-phenyldibenzo [a, e] tropylium cations. Berti Giancarlo), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 230 (англ.)

Из дибензо-(а,е)-циклогептатриенола-5 (I) и 5-фенил-I получены новые производные ароматич. системы тропилия — соли дибензо-(а,е)-тропилия (II) (рK_a—3,7) и 5-фенилдибензо-(а,е)-тропилия (III) (рK_a—5,3). Сравнение рK_a **II** и тропилия (+4,75) показывает, что введение бензольных колец снижает стабильность производных тропилия. **I**, т. пл. 120°, получен восста-

II R=H
III R=C₆H₅

новлением дибензо-(а,е)-циклогептатриенона $NaBH_4$. При обработке **I** H_2SO_4, $HClO_4$ или HCOOH образуется темно-красный р-р. $SOCl_2$ превращает **I** в хлорид с ковалентносвязанным хлором, т. пл. 123—125°, который с $AgClO_4$ дает темно-красный перхлорат, т. разл. 135°. Приведены УФ-спектры **II** и **III**.

М. Вольпин

63370. **О ненасыщенных гетероциклических семичленных системах с ароматическими свойствами. Сообщение I. Производные азатропилидена. Димрот, Фрейшлаг** (Über ungesättigte heterocyclische Siebenringsysteme mit aromatischen Eigenschaften. I. Mitteilung: Derivate des Aza-tropilidens. Dimroth Karl, Freyschlag Herwig), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2602—2607; Angew. Chem., 1956, **68**, № 16, 518—519 (нем.)

Получен азотный аналог иона бензотропилия. Конденсацией фталевого альдегида (I) с диметиловым эфиром метилиминодиуксусной к-ты (II) получен диметиловый эфир 4,5-бензо-N-метилазатропилидендикарбоновой-2,7 к-ты (III). **III** не проявляет типичных свойств ненасыщ. соединений. Авторы считают, что **III** в кислом р-ре переходит в устойчивый ароматич. бензазатропилиевый катион строения (IV). При обработке **III** Br_2 образуется диметиловый эфир 4,5-бензо-N-бром-азатропилидендикарбоновой-2,7 к-ты, которому авторы приписывают структуру (V). К 2,8 *г* Na в 60 *мл* безводн. CH_3OH при 0° прибавлен за 2 часа р-р 2,62 *г* **I** и 5,28 *г* **II** в 60 *мл* CH_3OH. После перемешивания

III R=CH₃
IIIa R=C₂H₅
IV
V

(2 часа) и удаления р-рителя в вакууме добавлением воды получено 1,53 *г* **III**, т. пл. 146—147° (из CH_3OH). Соответствующий этиловый эфир (**IIIa**) аналогичным путем получить не удается. **III** осмоляется в щел. р-ре, легко окисляется щел. перманганатом с образованием фталевой к-ты, он не метилируется $(CH_3)_2SO_4$, не присоединяет Br_2 и диазометан. **III** вполне устойчива в р-рах сильных к-т (H_2SO_4, $HClO_4$ и др.) и легко может быть регенерирована из р-ра в к-тах. В кислом р-ре УФ-спектр **III** существенно меняется. В спирте: $\lambda_{макс}$ 230, 260, 296; в конц. H_2SO_4: $\lambda_{макс}$ 265, 325 *мμ*. **III** гидрируется на $Pd/BaSO_4$. После омыления продукта гидрирования получена 4,5-бензо-N-метилазациклогептандикарбоновая-2,7 к-та (VI), т. пл. 81—82°. При действии CH_3J на **VI** образуется четвертичная соль **VI**, т. пл. 133—134°. **IIIa** получается переэтерификацией **III** в C_2H_5OH в присутствии C_2H_5ONa; оранжевое некристаллизующееся масло. Из 305 *мл* **III** в 30 *мл* пиридина и 360 *мг* Br_2 в 15 *мл* CCl_4 (24 часа) добавлением воды и эфирной экстракцией получено **V**,

т. пл. 150—151°. По мнению авторов, конденсация эфиров типа **II** и им подобных соединений с карбонильными соединениями может иметь общее значение. Из 4,2 *г* бензила и 3,5 *г* **II** в безводном *трет*-C_4H_9OH в присутствии алкоголята калия получено 510 *мг* N-метил-3,4-дифенилпирролдикарбоновой-2,5 к-ты; не плавится до 320°. И. Ахрем

63371. О ненасыщенных гетероциклических семичленных системах с ароматическими свойствами. Сообщение II. Производные тиатропилидена. Димрот, Ленке (Über ungesättigte heterocyclische Siebenringsysteme mit aromatischen Eigenschaften. II. Mitt. Derivate des Thia-tropilidens. Dimroth Karl, Lenke Gerd), Chem., Ber., 1956, **89**, № 11, 2608—2616; Angew. Chem., 1956, **68**, № 16, 519 (нем.)

Получены диметиловый и диэтиловый эфиры 4,5-бензо-1-тиациклогептатриен-2,6-дикарбоновой-2,7 к-ты (**Iа** и **Iб**), достаточно устойчивые в отличие от соответствующей к-ты (**Iв**). По мнению авторов, **Iа** и **Iб** в кислой среде образуют тиабензотропилиевый катион (**II**). Присоединением Br_2 к **Iа** получен устойчивый дибромид (**III**), ионизирующийся в р-рителях типа ацетонитрила с образованием соли (**IV**). При действии CH_2N_2 на **Iа** и **Iб** получены производные пирразолинов — моноаддукты строения (**V**) или (**VI**) и диаддукты вероятного строения (**VII**). По мнению авторов, введение S в семичленный цикл несколько уменьшает ароматич. свойства системы по сравнению с системой тропилия и азатропилия. **Iв** получена конденсацией 12 *г* *о*-фталевого альдегида (**VIII**) с 30 *г* тиодигликолевой к-ты (**IX**) в присутствии CH_3ONa (из 15 *г* Na в 180 *мл* CH_3OH) (3 часа, охлаждение), обработкой водой и 180 *мл* 18%-ной HCl, выход **Iв** 20 *г*. **Iа** получен из хлорангидрида **Iв** обработкой его CH_3OH в пиридине, выход 47%, а также метилированием **Iа** CH_2N_2, выход 60%, т. пл. 96—98° (из CH_3OH). **Iб** получен аналогично из хлорангидрида **Iв**, выход 33%, т. пл. 75—77° (из петр. эф.). **Iа** получен также конденсацией **VIII** с диэтиловым эфиром **IX** в р-ре CH_3ONa в CH_3OH, выход 50,6%. **Iа—Iв** разлагаются щелочью с образованием нафталиндикарбоновой-2,3 к-ты. **Iа** растворим в конц. H_2SO_4 и других к-тах и может быть выделен обратно из кислых р-ров (однако разрушается при нагревании); не присоединяет по двойной связи бром, фенилазид и диазоуксусный эфир. Из 1 *г* **Iа** в 50 *мл* эфира при длительном стоянии с избытком эфирного р-ра CH_2N_2 выделен 1 *г* аддукта **V** или **VI** (R = CH_3), т. пл. 117—119° (переосажден из CH_3OH). При большом избытке CH_2N_2 образуется более растворимый диаддукт **VII** (R = CH_3), т. пл. 98—99° (из CH_3OH). Аналогично из 300 *мг* **Iб** получено 250 *мг* **VII** (R = C_2H_5), т. пл. 97—99° (из CH_3OH). **Iа** с насыщ. р-ром $HgCl_2$ в CH_3OH образует продукт присоединения с т. пл. 134—135°, из которого H_2S количественно регенерирует **Iа**. Из 250 *мг* **Iа** в 20 *мл* CCl_4 при 0° с Br_2 в CCl_4 получено 340 *мг* **III**, т. пл. 130—131°. **III** в CH_3CN с $AgNO_3$ образует осадок AgBr. Приведены УФ-спектры **Iа** в спирте и конц. H_2SO_4. И. Ахрем

63372. Стабильные феноксирадикалы, инертные к кислороду. Коппингер (A stable phenoxy radical inert to oxygen. Coppinger Galvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 501—502 (англ.)

При окислении 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-диоксидифенилметана (**I**) двуокисью свинца получены темно-голубые кристаллы свободного радикала (**II**), (т. пл. 153°), обладающего в твердом состоянии парамагнитной восприимчивостью, соответствующей одному непарному электрону. Спектры электронного магнитного резонанса **II** в твердом состоянии и в изооктане синглетны; $g = 2$. В ИК-спектре **II** имеется интенсивная полоса 6,35 μ, соответствует полосе, найденной ранее (РЖХим, 1957, 34321) в спектре феноксирадикала. **II** совершенно не реагирует с O_2 в течение 3 месяцев в твердом состоянии и 3 дней в р-ре в изооктане. В р-ре **II** медленно распадается; чувствителен к следам сильных к-т. **II** восстанавливается гидрохиноном в эфире до (**III**), (т. пл. 157—158°) и водородом на Pt до **I** или до **III**. **III** окисляется в **II** PbO_2 в эфире. Метанол присоединяется к **III** с образованием 3,3′,5,5′- тетра-*трет*-бутил-4,4′- диоксидифенилметанола (т. пл. 160—161°). В. Антоновский

63373. Кислородсодержащая ненасыщенная семичленная система. Димрот, Фрейшлаг (Ein Sauerstoff-haltiges ungesättigtes 7-Ring-System. Dimroth K., Freyschlag H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 3, 95—96 (нем.)

Получена 4,5-бензооксациклогептатриендикарбоновая-2,7 к-та (**I**) — производное кислородного аналога бензотропилидена. **I** не проявляет типичных для олефинов свойств (не окисляется $KMnO_4$, не присоединяет Br_2, устойчиво к действию конц. к-т) и стабильней соответствующего азотного аналога (РЖХим, 1957, 63371), что, по мнению авторов, указывает на ароматич. свойства системы. **I** получен конденсацией *о*-фталевого альдегида с диметиловым эфиром дигликолевой к-ты в присутствии CH_3ONa в CH_3OH или *трет*-C_4H_9ONa в *трет*-C_4H_9OH, т. пл. 258—260°. При действии CH_2N_2 на **I** образуется диметиловый эфир **I** (**II**) с т. пл. 108—109°. **I** и **II** в кислой среде образуют оксониевые соли. Приведены УФ-спектры для **I** и **II** в нейтр. среде и в кислом растворе. И. Ахрем

63374. 2,4,6-трифенилфеноксил — новый, стабилизированный мезомерией кислородный радикал. Димрот, Нейбауэр (2,4,6-Triphenyl-phenoxyl, ein neues, durch Mesomerie stabilisiertes Sauerstoff-Radikal. Dimroth K., Neubauer G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 3, 95 (нем.)

Из 2,4,6-трифенилнитробензола восстановлением диазотированием и кипячением получен 2,4,6-трифенилфенол (**I**) (т. пл. 149—151°). При окислении р-ра **I** в C_6H_6 ионом $Fe(CN)_6^{4-}$ образуется трифенилфеноксильный радикал 2,4,6-$(C_6H_5)_3C_6H_2O\cdot$ (**II**), который дает при растворении в C_6H_6 оранжево-красный, в CCl_4 темно-красный и в спирте — фиолетово-красный р-ры. При концентрировании р-ра в C_6H_6 получаются бесцветные кристаллы, при 140° переходящие в оранжево-красный расплав. **II** стабилен и выдерживает длительное нагревание в р-ре C_6H_6 при 60°. Равновесие 2RO· ⇄ ROOR при нагревании и при разбавлении сдвигается влево. **II** легко окисляет соли тетраметил-*п*-фенилендиамина и соединения с активным Н.

ИК-спектры II не имеют фенольной полосы 3530 *см*$^{-1}$ и имеют новые полосы при 1668 и 1645 *см*$^{-1}$ и в области 1090—1010 *см*$^{-1}$. В. Антоновский

63375. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LIII. Определение электропроводности некоторых четвертичных аммониевых солей в бензоле, как предварительная стадия в исследовании мономолекулярного нуклеофильного замещения. Хьюз, Ингольд, Патаи, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LIII. Conductances of some quaternary ammonium salts in benzene, as a preliminary to the study of unimolecular nucleophilic substitution in that solvent. Hughes E. D., Ingold C. K., Patai S., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March 1206—1219 (англ.)

Дан план изучения мономолекулярного нуклеофильного замещения в полярных и неполярных апротных средах. В процессе подготовки к кинетич. исследованию в неполярной среде (бензол), где в качестве реагентов должны быть использованы соли (иногда в присутствии других солей, добавляемых для изменения скорости или направления р-ции), была измерена электропроводность ряда солей в бензоле, как порознь, так и в смесях, с целью определения электролитич. равновесия. Были взяты соли: хлорид, азид, нитрат и перхлорат тетра-*н*-бутиламмония и их смеси попарно. Константы диссоциации и конц-ии определены для всех случаев, вплоть до «тройных» ионов (образующихся за счет ассоциации ионов с ионными парами), включая несимметричные «тройные» ионы, образующиеся в смесях. Проведено также колич. исследование смесей солей с хлористым водородом и показана стабильность анионов $(ClHCl)^-$ и $(ClHNO_3)^-$ в бензоле. Таким образом были найдены условия, при которых можно получить поддающиеся интерпретации кинетич. данные для р-ции в бензоле с участием солей и указан способ проверки правильности толкования этих данных. Часть LII см. РЖХим, 1957, 22791. Резюме автора

63376. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LIV. Кинетика обмена хлора между трифенилметилхлоридом и тетра-*н*-бутиламмонийхлоридом в бензоле. Хьюз, Ингольд, Мок, Патаи, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LIV. Kinetics of chlorine exchange between triphenylmethyl chloride and tetra-*n*-butylammonium chloride in benzene. Hughes E. D., Ingold C. K., Mok S. F. (Miss), Patai S., Pocker Y.), J. Chem Soc., 1957, March, 1220—1230 (англ.)

Изучена кинетика обмена хлора между $(C_6H_5)_3CCl$ (I) и $(C_4H_9)_4NCl^{36}$ (II) в бензоле при 25—45°. Р-ция 1-го порядка по отношению к I и нулевого по отношению к II. Энергия активации равна 16,0 *ккал. моль*$^{-1}$; предэкспоненциальный фактор $1{,}7\cdot10^6$ сек$^{-1}$. Добавление перхлората тетра-*н*-бутиламмония не влияет на скорость р-ции. Однако в присутствии соответствующего азида (III) скорость р-ции замедляется; при этом имеет место побочная р-ция. Нитрометан и нитробензол ускоряют р-цию, причем первый порядок р-ции сохраняется. Добавление пиридина и *н*-$C_4H_9NH_2$ повышает начальную скорость обмена хлора, после чего константа скорости р-ции постепенно падает, по-видимому, вследствие обратимой р-ции между I и амином. Аналогичным путем (образование эфира) авторы объясняют понижение скорости (после ее первоначального повышения) при добавлении спирта, бензилового спирта или фенола. III получен из соответствующего йодида обработкой Ag_2O в спирте, а затем эфир. р-ром HN_3. Подобным же методом с HCl^{36} получен II. Г. Балуева

63377. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LV. Кинетика реакции трифенилметилхлорида с тетра-*н*-бутиламмонийхлоридом в бензоле. Хьюз, Ингольд, Патаи, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LV. Kinetics of the reaction of triphenylmethyl chloride with tetra-*n*-butylammonium azide in benzene. Hughes E. D., Ingold C. K., Patai S., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1230—1237 (англ.)

Вопреки данным Суэйн и Кривого (РЖХим, 1956, 28513) р-ция трифенилметилхлорида (I) с азидом четвертичного аммония не является простой р-цией 2-го порядка (т. е. 1-го по отношению к каждому реагенту). По отношению к I она приблизительно 1-го порядка и почти нулевого по тетра-*н*-бутиламмонийазиду (II), если конц-ия последнего достаточно мала, чтобы избежать значительного образования многополярных ионов. Действительно, константа скорости 1-го порядка по отношению к I падает по мере течения р-ции, но это вызвано не постепенным исчезновением иона азида (если считать, что порядок по азиду не равен нулю), а накоплением ионов хлора; здесь проявляется влияние замедления по закону действующих масс, что весьма характерно для S_N1 механизма. Р-ция на самом деле подчиняется общему кинетич. ур-нию механизма S_N1. В соответствии с этим, добавление в начале р-ции тетра-*н*-бутиламмонийхлорида уменьшает начальную скорость; добавление тетра-*н*-бутиламмонийперхлората в такой же конц-ии не влияет на скорость, а эффект добавления избытка II весьма мал. Уменьшение начальной скорости почти количественно соответствует кинетич. форме протекающей р-ции. Суэйн и Кривой утверждают, что р-ция между I и азидом четвертичного аммония при катализе фенолом есть процесс третьего порядка (случай «пуш-пулл» механизма Суэна), хотя при вычислении кинетики постулируется необходимость принимать в расчет существование комплекса между азидом и фенолом — комплекса, который выводит из р-ции азид, но не фенол. Результаты настоящей работы показывают, что р-ция не имеет точного кинетич. порядка по отношению к фенолу и не подтверждают существование комплекса. Авторы считают, что в переходном состоянии катализированного фенолом замещения молекула фенола не участвует. Кинетич. данные будут рассмотрены далее, в части LVIII. См. РЖХим, 1957, 63380. Резюме автора

63378. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LVI. Кинетика реакции трифенилметилхлорида с метиловым спиртом в бензоле. Хьюз, Ингольд, Мок, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LVI. Kinetics of the reaction of triphenylmethyl chloride with methyl alcohol in benzene. Hughes E. D., Ingold C. K., Mok S. F. (Miss), Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1238—1255 (англ.)

Повторно исследован метанолиз трифенилметилхлорида (I) в бензоле. Сообщая об измерении скорости этой р-ции в присутствии пиридина, Суэйн утверждал, что пиридин не реагирует с алкилхлоридом и не влияет на скорость алкоголиза. Найдено, что пиридин довольно быстро реагирует с I и заметно влияет на скорость его метанолиза. Поэтому данное исследование дополнено измерениями начальной скорости в отсутствие пиридина. В противоположность данным Суэйна о строго втором кинетич. порядке по отношению к CH_3OH, в настоящей работе найдено, что эта р-ция не имеет определенного порядка по отношению к CH_3OH: в изученном интервале конц-ии CH_3OH кажущийся порядок непрерывно возрастал от величины, почти равной нулю, до величины свыше трех.

не проявляя при этом никакого стремления остановиться на каком-нибудь промежуточном значении. Несмотря на то, что CH_3OH является замещающим агентом, он ведет себя как в-во, проявляющее только макроскопич. косольватное влияние (macroscopic cosolvent effect) на стадии, определяющей скорость, и нет никаких доказательств, что необходимо и достаточно двух молекул CH_3OH для того, чтобы они играли особую роль в переходном состоянии, как этого требует теория «пуш-пула» Суэйна. Простой общий косольватный эффект проявляют ряд добавленных полярных молекул, которые не являются замещающими агентами; в настоящем исследовании использованы нереагирующие апротные молекулы, нитрометан и нитробензол, и слабо реагирующие гидроксилсодержащие молекулы фенола. Суэйн утверждал, что скорость алкоголиза не замедляется солями с общим ионом (хлориды) и не возрастает заметно при действии солей, не имеющих общего иона. В настоящей работе, напротив, найдено, что тетра-*н*-бутиламмонийхлорид заметно уменьшает скорость р-ции. Зависимость этого эффекта приближенно согласуется с допущением о наличии в данном случае «эффекта общего иона» в р-ции типа S_N1, т. е. с конкурентным вмешательством солевого хлора в стадию, контролирующую образование продукта р-ции и следующую за стадией, определяющей скорость. Хлористый водород является электрофильным катализатором, действующим и своими молекулами и диссоциированными протонами. Действие довольно сильного катализатора, тетра-*н*-бутиламмонийперхлората, по-видимому, обусловлено диссоциацией с образованием ионов перхлората. Другие соли, не имеющие общего иона, заметно ускоряют р-цию, но менее сильно, чем перхлорат; рассмотрены причины такой колич. разницы. Добавление тетра-*н*-бутиламмонийхлорида снимает каталитич. действие хлористого водорода при совместном применении, связывая его: протон переходит в молекулу хлористого водорода, а последняя далее превращается в ион HCl_2^-. Тетра-*н*-бутиламмонийхлорид также снимает каталитич. эффект тетра-*н*-бутиламмонийперхлората; характер этого влияния всецело согласуется с предположением, что здесь имеет место вмешательство солевого хлора, но не в начальной стадии, контролирующей скорость, а в стадии, контролирующей продукт р-ции в механизме типа S_N1. Резюме автора

63379. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LVII. Кинетика реакции трифенилметилхлорида с бензиловым спиртом в бензоле. Хьюз, Инголд, Патаи, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LVII. Kinetics of the reaction of triphenylmethyl chloride with benzyl alcohol in benzene. Hughes E. D., Ingold C. K., Patai S., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1256—1264 (англ.)

Была подвергнута проверке работа (РЖХим, 1956, 68206) по сольволизу трифенилметилхлорида (I) бензиловым спиртом (II) в бензоле. Найдено, что эта р-ция первого порядка по **I** и что, в противоположность утверждениям предыдущих авторов, нет определенного порядка по **II**, а также по фенолу, в случае присутствия последнего. Эти гидроксилсодержащие соединения, в том числе и реагирующий спирт, кинетически действуют на стадии, определяющей скорость алкоголиза, лишь как полярные компоненты р-рителя, подобно таким полярным, не способным к р-ции в-вам, как нитрометан и нитробензол. Хлористый водород катализирует р-цию алкоголиза. Тетра-*н*-бутиламмонийхлорид (III) замедляет ее, во-первых, подавляя другие катализаторы или автокаталитич. действие хлористого водорода, и, во-вторых, замедляя р-цию сам по себе. Тетра-*н*-бутиламмонийперхлорат (IV) значительно ускоряет алкоголиз; соответствующий нитрат (V) действует много слабее. Каталитич. влияние **IV** подавляется **V** и особенно сильно **III**. Из результатов этой, а также предыдущей работы сделан вывод, что алкоголиз является р-цией типа S_N1, начинающейся с медленной стадии, определяющей скорость, в которой спирт не подвергается никаким изменениям. Далее идет быстрая определяющая продукт стадия, в которой образовавшийся в первой стадии ион карбония реагирует со спиртом. Солевой хлор подавляет некаталитич. р-цию, конкурентно вмешиваясь в стадию, определяющую продукт. Реагируя с катализатором, солевой хлор снимает катализ хлористым водородом. Он подавляет также катализ **IV**, участвуя в медленно образующихся промежуточных продуктах. Кинетич. эффект **V**, по-видимому, осложнен обратимым переходом трифенилметилхлорида в трифенилметилнитрат. В этой картине нет места «пуш-пул»-механизму Суэйна и полученные результаты действительно исключают этот механизм.

Резюме автора

63380. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LVIII. Механизм замещения S_N1 в слабо сольватирующем растворителе. Сравнительное обсуждение. Хьюз, Инголд, Мок, Патаи, Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LVIII. Mechanism of S_N1 substitutions in a solvent of low solvating power. A comparative discussion. Hughes E. D., Ingold C. K., Mok S. F. (Miss), Patai S., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1265—1279 (англ.)

В то время как результаты и выводы по каждой из четырех предшествующих работ единодушно указывают, что в каждом случае имеет место замещение типа S_N1, сравнение всех результатов и выводов приводит к общей кинетич. картине, не наблюдавшейся ранее, указывая тем самым, что детали механизма S_N1 значительно видоизменяются при использовании бензола как р-рителя. Скорости замещения обычного типа не зависят от конц-ии реагентов, но зависят от их природы. В одновременных р-циях замещения доказана конкуренция реагентов на медленных стадиях образования промежуточных продуктов, но интенсивность этой конкуренции не зависит от скорости замещения каждым реагентом в отдельности. Наблюдался катализ непостоянного кинетич. порядка многими полярными молекулами (включая молекулы реагента) во всех случаях замещения, будь то анионные или мол. реагенты. При этом анионное замещение катализируется более сильно, так что при одновременном протекании анионного и молекулярного замещения возрастание конц-ии мол. реагента изменяет основную р-цию так, что уменьшается замещение реагентом. Сильный катализ мол. замещения оказывают нереагирующие соли, в частности перхлорат. Катализ подвержен конкурентным влияниям, когда действующий катализатор, являющийся, как указывают кинетич. данные, простым ионом перхлората, атакует медленно образующиеся промежуточные продукты, т. е. вмешивается после медленной стадии, обходя тем самым стадию, определяющую скорость. Наконец, такой катализ не имеет места в тех анионных замещениях, где наблюдается отрицательный катализ перхлоратом. Данные результаты, являющиеся с традиционной точки зрения лишь обширным собранием парадоксов, рассмотрены теоретически. Отмечено, что обычные механистич. рассуждения, основанные на кинетич. форме замещения S_N1 (включая замедление по закону действующих масс), нелогично сужены и

что для логически правильного и более общего вывода следует принять некоторые видоизменения, дающие возможность включить наблюдаемые соотношения. Эти соотношения становятся объяснимыми на основе допущения, что замещение S_N1 в среде бензола включает две медленные стадии, определяющие скорость, между которыми имеет место быстрая стадия, определяющая продукт р-ции. Более точно медленная ионизация (не влекущая за собой диссоциацию) сменяется быстрой ассоциацией диполей, а затем медленной перегруппировкой квадруполя. Первые две стадии соответствуют двум стадиям обычного типа замещения S_N1, которое наблюдается в высокосольватирующих р-рителях, но эти стадии модифицируются в малосольватирующем р-рителе — бензоле. Эти видоизменения выражаются в появлении третьей стадии; таким образом ее существование и кинетич. особенности обусловлены слабой сольватирующей способностью р-рителя. Рассмотрена энергетика различных стадий и показано, что ожидаемые величины энергии физически разумны и находятся в согласии с опытом. Резюме автора

63381. **Механизм замещения при насыщенном атоме углерода. Часть LIX. Кинетика и механизм реакции бромистого метила с пиридином в бензоле. Поккер** (Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LIX. Kinetics and mechanism of the reaction of methyl bromide with pyridine in benzene. Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1279—1283 (англ.)

В противоположность замещению S_N1 трифенилметилхлорида в бензоле, описанному в предыдущих работах, р-ция CH_3Br с пиридином первого порядка по каждому реагенту. Она весьма слабо катализируется гидроксилсодержащими соединениями и слабо ускоряется в присутствии солей, в том числе солей с общим ионом (бромид). Все формы катализа могут быть охарактеризованы как микроскопич. эффект среды при добавлении полярных молекул или солевых ионных пар и это приводит к выводу, что вопреки Суэйну и Эдди (J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2989) здесь имеет место механизм S_N2. Скорости и термодинамич. параметры, сообщенные здесь, а также данные для р-ций Меншуткина в бензоле, сравниваются с аналогичными данными для р-ции Финкельштейна в ацетоне. Одинаковое влияние строения указывает, что обе р-ции замещения имеют одинаковый характер, т. е., что обе они являются р-циями S_N2.

Резюме автора

63382. **S_N механизм реакций ароматических соединений. XXII. Активирующая сила *пара* CHO и -CN-групп. Миллер, Паркер, Болто** (The S mechanism in aromatic compounds. XXII. The activating power of para CHO and CN groups. Miller Joseph, Parker A. J., Bolto B. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 93—95 (англ.)

Изучена кинетика р-ции 4-замещ. 1-йод-2-нитробензолов (I) с ионами азида и тиоцианата в абс. CH_3OH. Эта р-ция, в отличие от взаимодействия с CH_3O^- (РЖХим, 1956, 61388), не сопровождается побочными процессами. Ниже приведены заместитель, k при 50° в *л. моль*$^{-1}$. *сек*$^{-1}$, E в *ккал. моль*$^{-1}$ и $\lg B$ для р-ции с N_3^-: H, $4,22 \times 10^{-7}$, 24,7, 10,3; CHO, $1,27 \times 10^{-4}$, 24,2, 12,5; CN, $2,60 \times 10^{-4}$, 21,5, 11,0; NO_2, $3,85 \times 10^{-3}$, 18,9, 10,4. Аналогичные данные для р-ции с SCN^-: $COCH_3$, $1,17 \times 10^{-6}$, 21,3, 8,5; CHO, $2,50 \times 10^{-6}$, 21,8, 9,2; CN, $4,91 \times 10^{-6}$, 21,2, 9,0; NO_2, $1,16 \times 10^{-4}$, 20,0, 9,2. Из данных для р-ции с SCN^- вычислено значение 5,046, а также величина σ^* для пара-CHO- и пара-CN-групп (0,939 и 0,997). I (R = CN) получен нитрованием *п*-йодбензонитрила (ср. T. J. F. Mattaar, Rec. trav. chim., 1922, **41**, 24), выход 55%, т. пл. 133,5% (из сп.-петр. эф.). Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 34242.

Г. Балуева

63383. **«Эффект элемента» как критерий механизма реакций активированного ароматического нуклеофильного замещения. Бэннет, Гарбиш, Прютт** (The «element effect» as a criterion of mechanism in activated aromatic nucleophilic substitution reactions. Bunnett J. F., Garbisch Edgar W., Jr, Pruitt Kenneth M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 385—391 (англ.)

Авторы пытаются сделать выбор между одностадийным (*А*) и двустадийным (*Б*) механизмами нуклеофильного ароматич. замещения: *А*. $RX + Y \rightarrow RY + X$; *Б*. $RX + Y \rightarrow XRY \rightarrow RY + X$. Если сравнивать скорости замещения пиперидином (I) заместителей X в $2,6\text{-}(NO_2)_2C_6H_3X$ (II) и предполагать, что если разрыв связи C—X в II происходит в стадии определяющей скорость замещения, то замена одного элемента X другим должна, как правило, сильно сказываться на скорости р-ции. В противном случае можно ожидать близких скоростей замещения при разных X, если только элемент X входит в состав групп средних размеров, обладающих однотипными индуктивными эффектами. Изменение скорости р-ции при замене в реагирующей связи C—X одного элемента другим авторы назвали «эффектом элемента», по аналогии с кинетическим изотопным эффектом. Опыты проводились в метанольных р-рах, содержащих 0,04 *моля/л* I и 0,001 *моля/л* II при X = F (90); NO_2 (24,2); $OSO_2C_6H_4$-*п* (2,72), SOC_6H_5 (0,129), Br (0,118), Cl (0,117), $SO_2C_6H_5$ (0,0886), OC_6H_4NO-*п* (0,812), J (0,272) (в скобках приведены константы скорости замещения в *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ при 0°, найденные спектрофотометрически). На основании близости k в р-циях с II при X = Cl, Br, J, $OC_6H_4NO_2$-*п*, SOC_6H_5, $SO_2C_6H_5$ и близости ΔE (10,5—12,0 *ккал/моль*) и $\Delta S_{акт}$ (—29,3—35,3 *кал/град*) авторы делают вывод о том, что разрыв связи C—X II не происходит в стадии, определяющей скорость замещения. Следовательно, полученные данные свидетельствуют в пользу механизма *Б* и против механизма *А*, хотя одностадийный механизм, при котором в переходном состоянии связь C—X не ослаблена, а связь C—Y уже частично образовалась, не может быть отвергнут, хотя и мало вероятен. А. Р.

63384. **К ориентации при замещении в ароматическом ряду. I. Сульфирование *м*-толуолсульфокислоты. Спрысков А. А., Яковлева Т. И.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 239—244

При сульфировании *м*-толуолсульфокислоты образуется с нарушением классич. правил ориентации преимущественно 1,3,5-толуолдисульфокислота (I) и в меньшей степени 1,2,5-толуолдисульфокислота (II). Изменение ориентации происходит, по мнению авторов, вследствие дезактивации бензольного ядра сульфогруппой, ориентирующей заместителя в метаположение. Выход I возрастает с повышением активности сульфирующего агента, т-ры и длительности процесса. I гидролизуется труднее II. Снята диаграмма плавкости двойной системы дихлорангидридов I, т. пл. 93°, и II, т. пл. 97,1° (эвтектич. точка 62°; 46,8% II). Диаграмма показывает, что хлорангидриды I и II химически не взаимодействуют между собой. I при сульфировании не изменяется; II сначала гидролизуется, затем сульфируется, давая более стойкую I.

В. Райгородская

63385. **Стереохимия аллильных перегруппировок. VIII. Перегруппировка *цис*- и *транс*-5-метилциклогексен-2-ола в водном ацетоне под каталитическим влиянием кислот. Горинг, Силверсмит** (Ste-

г.

m.,
етр.

ева
зма
кле-
о т т
in
ons.
J r,
957,

ций-
лео-
+ X;
ско-
й X
раз-
яю-
та X
я на
дать
если
раз-
ными
мене
угим
логии
рово-
оля/л
24,2);
,117),
скоб-
ия в
етри-
I при
бли-
29,3—
раз-
еляю-
енные
про-
, при
слаб-
сь, не
А. Р.
атиче-
фокис-
Г. П.,

обра-
итация
(I) и
а (II).
авто-
суль-
аполо-
вности
процес-
грамма
, т. пл.
% II).
I и II
I при
идроли-
ю I.
одская
ировок.
цикло-
ческим
г (Ste-

re
ac
me
H
CH
Ц
пева
води

стви
сопр
рич.
ции
рост
перв
изом
акти
оста
роят
5-ме
соде
K_α
Эти
прос
регр
нире
лил
Авто
раце
нием

γ-уг
VII
6338

в
те
бр
М
ш
fa
bu
d
13
В
нис
исса
50%
про
м-н
1,9%
аген
нии
реа
мер
рос
пре
соп
тел
гру
рас
мер
про
рас
вин
СН
нит
из
вы

reochemistry of allylic rearrangements. VIII. The acid-catalyzed rearrangement of *cis*- and *trans*-5-methyl-2-cyclohexenol in aqueous acetone. Goering Harlan L., Silversmith Ernest F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 348—352 (англ.)

Цис-(I) и *транс*-5-метилциклогексен-2-ол (II) претерпевают аллильную перегруппировку при 30° в 35%-ном водн. ацетоне в присутствии $HClO_4$ (но не в отсутствие к-т). Перегруппировка оптич. активных I и II сопровождается потерей оптич. активности и геометрич. изомеризацией. Константы скорости изомеризации (K_i) (определены изучением ИК-спектров) и скорости потери оптич. активности (K_α) следуют ур-нию первого порядка, причем показано, что геометрич. изомеризация является обратимым, а потеря оптич. активности — необратимым процессом. Небольшая остаточная оптич. активность в продуктах р-ции, вероятно, вызвана наличием примесей (~0,5%) 5-метилциклогексен-2-она. Равновесная смесь I и II содержит 55—56% II. При постоянной конц-ии $HClO_4$ K_α превышает K_i в 8 раз для I и в 16 раз для II. Эти данные не могут быть объяснены с помощью простейшего карбониевого механизма аллильной перегруппировки, предложенного ранее (распад протонированной молекулы (III) на молекулу воды и аллильный катион с последующей рекомбинацией). Авторы объясняют относительно бо́льшую скорость рацемизации по сравнению с изомеризацией наложением механизма S_N2', который сводится к атаке γ-углеродного атома III молекулой воды. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 77985. Л. Бергельсон

63386. **Кинетика и механизм галоидного замещения в ароматических соединениях. Часть III. Относительные скорости бромирования *трет*-бутилбензола бромноватистой кислотой при кислом катализе. Мар, Харви** (The kinetics and mechanisms of aromatic halogen substitution. Part III. Partial rate factors for the acid-catalysed bromination of tert.-butylbenzene by hypobromous acid. Mare P. B. D., de la, Harvey J. T.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 131—136 (англ.)

В продолжение предыдущей работы по бромированию толуола BrOH (см. часть II, РЖХим, 1956, 71198) исследовано бромирование *трет*-бутилбензола (I) в 50% водн. диоксане. Состав продукта р-ции (в мол. процентах): *о*-бром-*трет*-бутилбензол (II) 37,7%, *м*-изомер (III) 7,2%, *п*-изомер 53,2%, бромбензол (IV) 1,9%. Кинетич. данные указывают, что действующим агентом являются ионы Br^+ или $BrOH_2^+$. По сравнению с толуолом *пара*-положение в I несколько менее реакционноспособно; активность *мета*-положения примерно одинакова в обоих случаях. Соотношение скоростей *п*-бромирования толуола и I указывает на преобладание электронодонорного эффекта сверхсопряжения. Появление в продуктах р-ции IV свидетельствует об электрофильном замещении *трет*-C_4H_9-группы на Br. На основании литературных данных рассчитаны относительные скорости нитрования изомерных бром-*трет*-бутилбензолов; найденный состав продуктов р-ции удовлетворительно соответствует рассчитанным скоростям. Нагревание (80°) II с 1,5 эквивалентами HNO_3 (98%) в смеси H_2SO_4 и лед. CH_3COOH дает, с выходом 50%, 1-бром-2-*трет*-бутил-4-нитробензол, т. пл. 118° (из пентана). Аналогично из III получен 1-бром-5-*трет*-бутил-2,4-динитробензол, выход 30%, т. пл. 92° (из пентана). Г. Балуева

63387. **Влияние межмолекулярного взаимодействия на реакцию бромирования в двойной системе бензол — нитробензол. Чешко Ф. Ф., Новикова Л. Н., Шевченко О. И.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 328—330

Исследована кинетика бромирования C_6H_6 в нитробензольном, бромбензольном, тетрахлорметановом р-рах и в отсутствие р-рителя. Р-ция идет быстрее всего в сольватирующей нитробензольной среде (ср. РЖХим, 1954, 37445), уменьшающей энергию активации; за 90 мин. выход бромбензола (I) 33,1%; дибромбензол не образуется. В бромбензольном р-ре бромирование идет медленнее; за 90 мин. выход I 15,3%. В CCl_4 бромирование не идет. В. Титов

63388. **Индуцируемые основаниями перегруппировки. Действие йодид-иона на некоторые 1,3-дигалоидпроизводные. Шуберт, Лейхи** (Base-induced rearrangements. Action of iodide ion on certain 1,3-dihalides. Schubert W. M., Leahy Sidney M., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 381—385 (англ.)

Соединения типа $R^1R^2C(CH_2Hal)_2$ при действии NaJ в диметилформамиде при 120—170° в результате элиминирования HHal и миграции R^1 (или R^2) образуют олефины типа $CH_2{=}CR^2CR^1$ или продукты их изомеризации. Р-ция, вероятно, инициируется основанием, роль которого играет J^-. Обсуждается общность механизма этой перегруппировки с механизмом перегруппировки Тиффено, бензильной перегруппировки и р-ции 1,3-дигалоидопроизводных с Zn. 0,31 моля $CH_2CH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2$ в эфире восстанавливают 0,37 моля $LiAlH_4$, получают $CH_2CH_2CH_2C(CH_2OH)_2$ (I), выход 71%, т. кип. 112—115°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4790. Р-р 0,49 моля I в 500 *мл* C_5H_5N обрабатывают при 0—5° 1,2 моля $C_6H_5SO_2Cl$, выдерживают 2 часа при 0°, медленно нагревают до ~20°, обрабатывают 800 *мл* 3 н. HCl при 0°, получают $CH_2CH_2CH_2C(CH_2OSO_2C_6H_5)_2$ (II), выход 55%, т. пл. 95—96° (из ацетона-бзн.). 0,27 моля II и 0,7 моля NaJ в 500 *мл* $CH_3COC_2H_5$ кипятят 24 часа, после обычной обработки получают $CH_2CH_2CH_2C(CH_2J)_2$ (III), выход 52%, т. кип. 110—110,5°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,6201. Аналогично из $CH_2(CH_2)_3C(COOC_2H_5)_2$ получают $CH_2(CH_2)_3C(CH_2OH)_2$ (IV), выход 81%, т. пл. 95—96° (из бзл.). 0,21 моля IV при 0° обрабатывают 0,42 моля PBr_3, за 3 часа смесь нагревают до 150°, выдерживают при этой т-ре 2 часа и получают $CH_2(CH_2)_3C(CH_2Br)_2$ (V), выход 25%, т. кип. 115—116°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5342. $C_6H_5CH(CH_2OH)_2$ обрабатывают PBr_3 в присутствии небольшого кол-ва C_5H_5N 5 дней при ~20° и 2 часа при ~100°, получают $C_6H_5CH(CH_2Br)_2$ (VI), выход 71%, т. кип. 130—132°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5881. Смесь 0,057 моля $CH_2CH_2C(CH_2Br)_2$ (т. кип. 78—80°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5350), 0,15 моля NaJ и 25 *мл* $(CH_3)_2N$-CHO нагревают 6 час. при 150°, отгоняется смесь $CH_2CH_2CH_2C{=}CH_2$ и $CH_2CH_2CH{=}CCH_3$, выход 31%. Аналогично из III получают $CH_2{-}(CH_2)_3{-}C{=}CH_2$, выход 52%, т. кип. 75—76°, $n^{25}D$ 1,4306; из V получают $CH_2{-}(CH_2)_3{-}CH{=}C{-}CH_3$, выход 37%, т. кип. 109—111°, $n^{25}D$ 1,4470; из 0,24 моля $(CH_3)_2C(CH_2Br)_2$ (т. кип. 72—73°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5020) (5 час. при 120°) получают 6,95 *г* смеси $CH_2CH_2C(CH_3)_2$ и $CH_3CH{=}C(CH_3)_2$; из $CH_3CH(CH_2Br)_2$ (т. кип. 62—63°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5061) (6 час. при 160°) получают $(CH_3)_2C{=}CH_2$, выход 53%; из 0,2 моля $CH_2(CH_2Br)_2$ (VII) (5 час. при 170°) полу-

чают смесь 3,6 *г* $CH_3CH{=}CH_2$, 3,1 *г* $CH_2(CH_2J)_2$ и 7,1 *г* **VII**. В аналогичных условиях $CH_2(CH_2)_4C(CH_2Br)_2$ (т. кип. 95—97°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5374) и **VI** не элиминируют Br.
А. Гуревич

63389. Перегруппировка типа эфира бензиловой кислоты. Дёринг, Эрбан (The benzilic ester rearrangement. Doering W. von E., Urban R. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5938—5942 (англ.)

Показано, что вопреки литературным данным бензиловая перегруппировка (БП) не является примером р-ции, для которой специфичен катализ ионами гидроксила. БП может протекать и под действием ионов алкоголята при условии, что последние являются достаточно сильными основаниями и, кроме того, не вступают в побочную р-цию Меервейна — Понндорфа — Оппенауэра. Так, бензил (**I**) при кипячении с $(CH_3)_3CCOK$ (**II**) в $(CH_3)_3COH$ (**III**) перегруппировывается с образованием 76% *трет*-бутилового эфира бензиловой к-ты (**IV**) и 10% свободной бензиловой к-ты (**V**) (строение **IV** доказано встречным синтезом). При кипячении **I** с безводн. CH_3ONa в р-ре CH_3OH образуется в результате перегруппировки 68% метилового эфира **V** (**VI**), 9,6% бензоина (**VII**) и следы C_6H_5CHO, в результате окисления **I**. При проведении этой р-ции в р-ре C_6H_6 были получены 8% бензойной к-ты, 13% **VII**, 30% **V** и 18% **VI**. При р-ции **I** с C_2H_5ONa также преобладает р-ция окисления — восстановления по Меервейну — Оппенауэру — Понндорфу. В бензольном р-ре, где **II** присутствует в виде тетрамера (на основании криоскопич. измерений) БП протекает очень легко, выход **IV** достигает 90%; р-ция кинетически второго порядка, $E_{акт}$ 19 ± 2 *ккал/моль*. В р-ре **III** р-ция протекает значительно медленнее. Полученные данные говорят о том, что для БП не является обязательным механизм, включающий одновременный переход C_6H_5 и внутримолекулярную миграцию протона (A. Muchael, J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 787). Показано также, что перегруппировка **I** протекает и при действии мезитилмагнийбромида с образованием мезитоилдифенилкарбинола (т. пл. 169,5—170°).
В. Райгородская

63390. Изучение механизма пинаколиновой перегруппировки методом дейтерообмена. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 668—671

Для изучения механизма пинаколиновой перегруппировки пинакон нагревали с D_2SO_4. Если бы р-ция протекала через стадии *а* и *б*, то на основании данных о способности ионов карбония вступать в р-цию водородного обмена с дейтерокислотами, можно было бы ожидать, что образовавшийся пинаколин будет содержать 9 атомов D (6 в *трет*-бутильной и 3 в метильной группах): $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{a} (CH_3)_2C(OH)C^+(CH_3)_2$ (**I**) $\xrightarrow{б}$ $CH_3C^+(OH)C(CH_3)_3 \rightarrow CH_3COC(CH_3)_3$ (**II**). Однако образовавшийся **II** содержал D лишь в группе $COCH_3$. Соль триметилуксусной к-ты, полученная окислением **II** NaOBr, не содержала D. Отсутствие D в *трет*-бутильной группе свидетельствует о том, что ион карбония **I** либо не образуется, либо срок его жизни настолько мал, что водородный обмен не успевает произойти. Это находится в соответствии со стереохим. данными, что позволяет сделать вывод о том, что стадии *а* и *б* проходят практически одновременно. Полученные данные показывают также, что р-ция в условиях опыта необратима.
З. Парнес

63391. Нитрозоациламины и диазоэфиры. XII. О перегруппировке ионов карбония при распаде алкилдиазоэфиров. Хёйсген, Рюхардт (Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester. XII. Zur Frage der Carbonium-Umlagerungen beim Zerfall der Alkyl-Diazoester. Huisgen Rolf, Rüchardt Christoph), Liebigs Ann. Chem., 1956, **601**, № 1-3, 1—21 (нем.)

Исследованы р-ции: *А*) распада N-нитрозо-*н*-пропилбензамида (**I**), *Б*) взаимодействия *н*-диазопропана (**II**) с карбоновыми к-тами и *В*) дезаминирования *н*-пропиламина (**III**) при действии HNO_2. Во всех р-циях, проведенных в 60 об. %-ном (по объему) водн. диметилформамиде, главным продуктом является смесь *н*-пропилового (**IV**) и изопропилового (**V**) спиртов. Содержание **V** в спирт. смеси составляет в процентах: для **I** 32,7, для **II** 28,1, для **III** 30,8. При распаде **I** и **II** (в присутствии бензойной к-ты) побочным продуктом является смесь *н*-пропилбензоата (**VI**) и изопропилбензоата (**VII**). Содержание **VII** в смеси в процентах: для **I** 9,0, для **II** 4,3. Главным продуктом р-ций *А*, *Б* и *В* в лед. CH_3COOH является смесь *н*-пропилацетата (**VIII**) и изопропилацетата (**IX**). Содержание **IX** в смеси в процентах: для **I** 40, **II** 33, **III** 32. Исследование распада **I** в р-рителях разной степени полярности — в C_6H_6, CH_3CN, $HCON(CH_3)_2$ показало, что содержание **VII** в выделенной смеси **VI** и **VII** повышается с ростом полярности среды и составляет в процентах: 1,5, 3,4 и 9,0, соответственно. На основании того, что в р-циях *А*, *Б* и *В* образуются одни и те же соединения с одинаковым содержанием изомерных продуктов, авторы делают вывод, что все эти р-ции проходят через одну и ту же промежуточную стадию по ионно-карбониевому механизму и предлагают для них единую схему, в которой общей стадией р-ций *А*, *Б* и *В* является образование ионов *н*-пропилдиазония *н*-$C_3H_7N^+{\equiv}N \cdot aq$. В неполярных р-рителях распад последнего осуществляется внутри ионных пар, чем и обусловлена малая изомеризация пропильного остатка в этих случаях. В полярных р-рителях ион диазония распадается на N_2 и сольватированный ион карбония (ИК) *н*-$C_3H_7^+ \cdot aq$, который взаимодействует с р-рителем и претерпевает одновременно изомеризацию. При распаде ионов β,β-диарилэтилдиазония авторы наблюдали значительную изомеризацию даже в неполярных р-рителях. Так, при распаде нитрозоацетил-β,β-дифенилэтиламина (**X**) в ксилоле образуется 72% α,β-дифенилэтилацетата и 14% стильбена. Аналогично при распаде β,β-дифенилдиазоэтана (**XI**) в ксилоле, в присутствии лед. CH_3COOH образуются те же соединения в отношении 5 : 1, соответственно. Полученные результаты авторы рассматривают как доказательство ионно-карбониевого механизма этих р-ций. Для выяснения вопроса о том, образуются ли в промежуточную стадию обычные ИК или неклассич. ионы фенония (ИФ), была исследована р-ция распада нитрозоацетил-β-(*п*-анизил)-β-фенилэтиламина (**XII**) в псевдокумоле. В случае образования ИФ отношение миграции (ОМ) *п*-анизильной группы к фенильной должно составлять величину ≃ 21, тогда как для ИК значение ОМ ≃ 1,4, как это было определено ранее при исследовании р-ций дезаминирования β-(*п*-анизил)-β-фенилэтиламина (**XIII**). HNO_2 в водн. р-ре (Burr J. G., Ciereszko L. S., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5426, 5431). В продуктах р-ции распада **XII** были найдены *п*-метоксистильбен 10% и смесь ацетатов *п*-анизилбензилкарбинола (**XIV**) 36% и фенил-(*п*-метоксибензил)-карбинола (**XV**) 45% и, следовательно, значение ОМ ≃ 1,3. На этом основании сделан вывод, что распад **X**, **XI** и **XII**, так же как и дезаминирование **XIII** HNO_2 в водн. р-ре, протекает с промежуточным образованием ИК $ArAr'CH{-}CH_2^+$, а не ИФ. Определение отношений **V** : **IV**, **VII** : **VI**, **IX** : **VIII** и **XV** : **XIV** осуществлялось с помощью ИК-спектров. Точность определения ± 2%. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 51134.
В. Сеткина

63392. Аномальная бекмановская перегруппировка. Механизм реакции Землера. Бхатт (Abnormal Beckmann rearrangements. A mechanism of the Semmler reaction. Bhatt W. V.), Experientia, 1957, 13, № 2, 70, (англ.; рез. франц.)

В зависимости от электроноакцепторных свойств R соль эфира оксима (I) претерпевает либо нормальную бекмановскую перегруппировку (напр., при $R = C_6H_5SO_2$ или CH_3CO) с расширением цикла, либо перегруппировку Землера (Semmler W., Ber., 1892, 25, 3352),

которая хотя и протекает медленнее первой, термодинамически выгоднее вследствие образования в первой стадии эндоциклич. двойной связи. Образующийся (II) перегруппировывается в (III), изомеризующийся далее в α-нафтиламин. Аналогичный механизм предложен для р-ции ароматизации моноциклич. α, β-непредельных кетоксимов. В. Райгородская

63393. Перфторалкильные производные азота. V. Механизм реакции Гофмана с амидами, содержащими электроотрицательные группы. Барр, Хасельдине (Perfluoroalkyl derivatives of nitrogen. Part V. The mechanism of the Hofmann reaction with amides containing electronegative groups. Barr D. A., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 30—39 (англ.)

Р-ция NaOCl и NaOBr с перфторамидами $R_F CONH_2$, где $R_F = CF_3$, C_2F_5, C_3F_7, приводит к образованию с большими выходами соединений $R_F Cl$, $R_F Br$, $R_F NCO$. При действии NaOJ получаются только соли к-ты $R_F COONa$. $R_F Br$ образуется при расщеплении изоцианатного иона $R_F CONBr^-$ в полярных р-рителях, напр. в воде, в то время как пиролиз безводн. соли $[R_F CONBr]^- Na^+$ дает $R_F NCO$, проходя стадию промежуточного соединения $R_F CON\ddot{:}$. Аналогичный механизм предложен для объяснения течения р-ции амидов α-кетокислот, α-галогенокислот и других к-т, содержащих электроотрицательные группы. Из трифторацетамида (I) и Br_2 в 10%-ном водн. NaOH при 60—70° образуется $CBrF_3$ (II) с выходом 11%. При быстром нагревании до кипения смеси I и NaOBr получается II с выходом 35%. Из смеси CF_3CO_2Na и NaOBr летучие продукты не выделялись. При быстром нагревании гептафторбутирамида (III) с NaOBr получен бромгептафторпропан (IV) с выходом 81%. В водн. р-ре был определен цианат, который в аликвотной части был превращен в $NH_2CONHNHCONH_2$. Нагреванием III в эфир. р-ре с Ag_2O получен гептафторбутирамид серебра (V), т. пл. 240°, который затем при действии Br_2 в CF_3CO_2H превращен в N-бромгептафторбутирамид (VI), выход 75%, т. пл. 78—79°. VI отщепляет только бром при нагревании до 160—180°. При кипячении VI в воде медленно отщепляется Br_2, а нагревание VI с NaOH (10 *г* в 35 *мл* воды) приводит к образованию IV, выход 92%. $FeCl_3$ при 50° выделяет из VI только Br_2. Нейтр-цией водн. NaOH VI при 5—10° с последующим упариванием при 30—40°/5 *мм* получен N-бромгептафторбутирамиднатрий (VII), выход 99%. При нагревании VII в водн. р-ре образуется IV, а пиролиз сухой соли при 165—170° приводит к гептафтор-*н*-пропилизоцианату, выход 83%. Действием J_2 на V получен N-йодгептафторбутирамид, который при кипячении с 10%-ным NaOH переходит в гептафторбутират Na. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 57574. А. Ясников

63394. Разложение амидов α-оксикислот при реакции Гофмана. Бичам (The Hofmann degradation of α-hydroxy acid amides. Beecham A. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 392 (англ.)

Автор указывает, что при объяснении аномального поведения амидов α-оксикислот в р-ции Гофмана по схеме Барра и Хассельдине (РЖХим, 1957, 26648) не учитывается кислотность α-оксигруппы. Более правильным является механизм, данный Стивенсом с сотрудниками и автором (РЖХим, 1957, 15260; 1956, 25649): $RCHOHCONH_2 \xrightarrow{OH^- + Br_2} RCHOHCONHBr + Br^- + H_2O \xrightarrow{2OH^-} RCH(O^-)CO\bar{N}Br \rightarrow RCH(O^-)CON\ddot{:} + Br^- \rightarrow RCHO + NCO^-$. А. Дулов

63395. Изучение перегруппировки Кляйзена. VIII. Кинетика перегруппировки Кляйзена. Кальберер, Шмид (Zur Kinetik der Claisen-Umlagerung. Zur Kenntnis der Claisen — Umlagerung. VIII. Kalberer F., Schmid H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 13—26; поправка 1957, 40, № 1, 255—256 (нем.)

Изучена кинетика обратимой термич. перегруппировки меченого C^{14} (2,6-диметил-4-аллилфенил)-аллилового эфира (I) и 2,4-диметилфенилаллилового эфира (II) (140—180°, высокий вакуум). В исходном I O-аллильный остаток содержал 1,96% радиоактивности, C-аллильный остаток — 98,04% радиоактивности; в конце р-ции оба остатка содержали по 50% радиоактивности. Прямая и обратная р-ции обратимой перегруппировки протекают по ур-нию первого порядка. Для перегруппировки I $E_{акт}$ 30,9 *ккал/моль*; ΔS — 10,7 *кал/моль*; $\lg A = 11{,}12$. Предполагается, что перегруппировка I протекает вследствие наличия равновесий между следующими молекулами:

$R = CH_2CH{=}CH_2$; $R' = CH_2CH = C^{14}H_2$; $R'' = C^{14}H_2CH = CH_2$

Скорость *о*-перегруппировки повышается при наличии *о*-CH_3-группы, снижающей $E_{акт}$. Для перегруппировки II предложена аналогичная схема. Аллильный остаток может переходить в незанятое орто-положение или непосредственно, или через пара-положение; $E_{акт}$ 32,2 *ккал/моль*; $\Delta S_{акт}$ — 10,7 *ккал/моль*; $\lg A$ 11,07. Сравнивая перегруппировку Кляйзена алифатич. и ароматич. аллиловых эфиров, авторы отмечают большую скорость превращения первых, что обусловлено меньшей $E_{акт}$ и небольшой $\Delta S_{акт}$. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 4230. В. Якерсон

63396. Термическая перегруппировка эфиров силанкарбоновых кислот. Брук, Маурис (Thermal rearrangement of silanecarboxylate esters. Brook A. G., Mauris R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 971—973 (англ.)

Установлено, что декарбонилирование эфиров силанкарбоновых к-т типа $R_3SiCOOR'$ (I) под влиянием высоких т-р является внутримолекулярным процессом, так как при нагревании смеси двух различных I образуются лишь 2 отвечающих исходным продуктам алкоксисилана: R_3SiOR' (II) без обмена радикалами. Только в одном случае, когда декарбонилированию подвергли смесь I ($R = C_6H_5$, $R' = Si(C_6H_5)_3$) и I ($R = n$-$CH_3C_6H_4$, $R' = C_2H_5$), были обнаружены следы смешанного продукта II ($R = n$-$CH_3C_6H_4$, $R' = Si(C_6H_5)_3$). Предложен механизм декарбонилирования через стадию образования трехчленного цикла. По этому методу получен ряд кремнеорганич. соединений. Из 1,5 моля *n*-толиллития в эфире и 0,5 моля $SiCl_4$ получен три-

n-толилхлорсилан (III), выход 61%, т. пл. 115—116° (из петр. эф.). Кипячением 0,058 моля III в 90 *мл* ксилола с 0,28 моля Na (22 часа) получен гекса-*n*-толилдисилан (IV), выход 58%, т. пл. 350—353° (из бзл.). Обработкой IV сплавом Na-K и затем твердым CO_2 получен I ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = H$), выход 56%, т. пл. 162—163,5° (разл.). Обработкой последнего CH_2N_2 получен I ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$), выход 55%, т. пл. 85—86° (из петр. эф.). Аналогично с диазоэтаном получен I ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$), выход 78%, т. пл. 84,5—85,5° (из петр. эф.). I ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) (т. пл. 110—111°) и I ($R = C_6H_5$, $R' = Si(C_6H_5)_3$) (т. пл. 133—134°) синтезированы по ранее описанной методике (РЖХим, 1956, 54500). I ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$) получен р-цией к-ты с CH_3CHN_2, выход 82%, т. пл. 98,5—100°. По описанному методу (РЖХим, 1957, 51316) приготовлен II ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$), выход 74%, т. пл. 64—65°, II ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = CH_3$), выход 89%, т. пл. 52—53°, II ($R = n\text{-}CH_3C_6H_4$, $R' = C_2H_5$), выход 80%, т. пл. 51,5—52°. В. Райгородская

63397. **Нуклеофильная перегруппировка с миграцией радикала от кремния к кислороду. Бансел, Дейвис** (Nucleophilic rearrangements from silicon to oxygen. Buncel E., Davies A. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 492 (англ.)

При р-ции триметилхлорсилана или диметилфенилхлорсилана (I) с пербензойной к-той происходит перегруппировка образующейся перекиси по схеме: $(CH_3)_2Si(R)Cl + HOOC(=O)C_6H_5 \xrightarrow{NH_3} (R{-}Si(CH_3)_2{-}OO{-}CO{-}C_6H_5) \rightarrow (CH_3)_2Si(OR)(OCOC_6H_5)$ (II), где $R = CH_3$ или C_6H_5. Бо́льшая мигрирующая способность фенильной группы по сравнению с метильной указывает на нуклеофильный характер перегруппировки. При действии H_2O_2 на I в присутствии к-т происходит аналогичная перегруппировка, сопровождающаяся образованием фенола. II получен также встречным синтезом из $(CH_3)_2Si(OR)Cl$ и C_6H_5COOH. М. Вольпин

63398. **Фотохимическая изомеризация метилированных производных дитизона и его замещенных. Пелькис П. С., Дубенко Р. Г.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 1, 64—68

Изучена скорость изомеризации *цис-* и *транс*-производных дитизона $RN{=}NC(SCH_3){=}NNHR$ (I), где $R = C_6H_5$ (Iа) и $2\text{-}CH_3C_6H_4$ (Iб), в бензоле под действием солнечного и искусств. освещения в зависимости от т-ры, катализатора и природы заместителя в фенильных группах I. Изомеризация протекает по ур-нию первого порядка. *Цис*-Iб изомеризуется в несколько раз быстрее, чем *транс*-Iа. Энергия активации изомеризации *транс*-Iа и *цис*-Iб составляет при солнечном освещении 5,1 и 4,9 *ккал/моль* и искусств. освещении 8,4 и 16,6 соответственно. Катализатор (пиперидин) и повышенная т-ра ускоряют изомеризацию. I синтезированы в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1953, 280) (приведены I, выход в %, т. пл. в °C): *цис*-Iб, 79, 139; *транс*-I ($R = 4\text{-}CH_3C_6H_4$), 82, 129; *цис*-I ($R = 2\text{-}C_6H_5OC_6H_4$), 85, 109. И. Цветкова

63399. **Влияние алкильных групп на прототропное перемещение в метиленазометинах. Перес-Оссорио, Гомес-Эррера, Мартинес-Утрилья** (Influence of alkyl groups in the prototropic change in methyleneazomethines. Pérez Ossorio R., Gómez Herrera F., Martínez Utrilla R.), Nature, 1957, 179, № 4549, 40 (англ.)

Исследовано влияние алкильных групп на скорость прототропного превращения метиленазометинов под

$$C_6H_5{-}C(R)(H){-}N{=}CHC_6H_5 \rightleftharpoons \left[C_6H_5{-}\overset{\cdot}{C}(R)(H){\cdots}N{\cdots}CH(H)C_6H_5\right] \rightleftharpoons C_6H_5C(R){=}N{-}CH(H)C_6H_5$$

действием C_6H_5ONa, протекающего по приводимой схеме. Скорости прямой и обратной р-ции убывают в порядке $R = H > CH_3 > C_2H_5 > изо\text{-}C_3H_7 > трет\text{-}C_4H_9$, что объяснено индуктивным эффектом R, затрудняющим перемещение протона. Сверхсопряжение, возникающее в переходном состоянии, а также пространственные факторы не оказывают определяющего влияния на скорость р-ции. А. Курсанова

См. также: Строение органич. соед. 62931, 63281, 63955. Реакционная способность 62865. Механизмы и кинетика р-ций. См. **Раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 63165, 63176. Присоединение к пиридиниевым комплексам 20843Бх.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

63400. **Диметилгексатриены-1,3,5. Вудс, Вьола** (Dimethyl-1,3,5,-hexatrienes. Woods G. Forrest, Viola Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4380—4383 (англ.)

Каталитическим гидрированием 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (I) с последующей дегидратацией полученного 2,5-диметилгексен-3-диола-2,5 (II) над Al_2O_3 при 390—400° синтезирован 2,5-диметилгексатриен-1,3,5 (III). Дегидратация при 200—210° приводит к 2,5-диметилгексадиен-1,3-олу-5 (IV), а при 500° к 1,4-диметилциклогексадиену (V), который образуется также из III или IV при 500°. Положение двойных связей у V не установлено, но структура его подтверждена дегидрированием над Pd/C при 200° до *n*-ксилола и образованием аддукта (VI) с малеиновым ангидридом (VII). Аддукт (VIII) III с VII при нагревании с Pd/C превращен в 5-метил-3-изопропилфталевый ангидрид (IX), который при окислении $KMnO_4$ вместо ожидаемой бензолтетракарбоновой-1,2,3,5 к-ты дает 3,3-диметил-5,7-дикарбоксифталид (X). Для получения 2,4-диметилгексатриена-1,3,5 (XI) синтезирован 2,4-диметилгексадиен-1,5-ол-4 (XII). При дегидратации XII с $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$ или $(CH_3CO)_2O$ по УФ-спектрам обнаружено некоторое кол-во XI в реакционной смеси. Дегидратация XII другими способами приводит к 1,3-диметилциклогексадиену (XIII), строение которого подтверждено превращением в *м*-ксилол (идентифицирован в виде тринитропроизводного), а также образованием аддукта (XIV) с VII. При дегидратации октадиен-2,4-ола-6 (XV), по-видимому, образуется 1,6-диметилгексатриен-1,3,5 в смеси с 1-этилгексатриеном-1,3,5. Гидрируют 2 моля I в 1040 *мл* спирта над 1 *г* 10% Pd/C (84,5 *ат*; ~20°) и с выходом 94% получают II, т. пл. 61—65° (из CCl_4). При перегонке II на колонке с Al_2O_3, нагретой до 210—225° в токе N_2 с выходом 11% образуется IV, т. кип. 145—147°, $n^{25}D$ 1,451. Также из II или IV при 390—400° получают смесь III и V, из которой вымораживанием выделяют III, т. кип. 43—44°/25 *мм*, т. пл. —9°, $n^{25}D$ 1,5106, d_4^{29} 0,776. При 500° II, IV и III дают V, выход 80—90%, т. кип. 130—131°, $n^{31}D$ 1,472. Кипятят VIII (Kharasch M. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2034) с Pd/C до прекращения выделения газа и с выходом 60% получают IX, т. пл. 81—82° (из петр. эф.); к-та, т. пл. 169—170° (разл.; из водн. сп.). При окислении IX получен X, выход 50%, т. пл. 273—275° (из бзл.-диоксана); диметиловый эфир, т. пл. 165—166° (из водн. CH_3OH). Из VII и V в C_6H_6 с выходом 51% получают VI, т. кип. 115—118°/0,1 *мм*, т. пл. 52—54° (из петр. эф.); продукт гидрирования (ангидрид), т. пл. 62—63° (из петр. эф.);

гидрированная к-та, т. пл. 134—137° (разл.). Растворяют 3,5 моля Mg в 1,66 моля 3-хлор-2-метилпропена и 3,5 *л* эфира, прибавляют 70 *г* $CH_3COCH{=}CH_2$ в 100 *мл* эфира и получают **XII**, выход 69%, т. кип. 46—47°/10 *мм*, $n^{26}D$ 1,449, d_4^{25} 0,854. При гидрировании **XII** над Pd/C (без давления, ~20°) образуется 2,4-диметилгексанол-4, т. кип. 152—153°, $n^{26}D$ 1,423, d_4^{25} 0,827. Дегидратация **XII** над Al_2O_3 при 250—500° дает с выходом 50—65% **XIII**, т. кип. 30°/12 *мм*, 52—53°/50 *мм*. Смесь 3,24 *г* **XIII** и 2,94 *г* **VII** в 5 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа и получают **XIV**, т. кип. 165°/0,1 *мм*. При гидролизе ангидрид **XIV** дает к-ту с т. пл. 132—133°, которая после гидрирования имеет т. пл. 124—125° (разл.). Дегидратируют 20 *г* **XV** (Kuhn R., Grundemann C., Ber., 1938, **71B**, 442) над Al_2O_3 при 300—310° и получают 15 *г* быстро полимеризующейся жидкости, т. кип. 40°/10 *мм*, $n^{26}D$ 1,526; при 490—500°/1 *мм* получается в-во с т. кип. 49—53°/50 *мм*, $n^{27}D$ 1,482, при ароматизации которого образуется смесь *о*-ксилола и $C_6H_5C_2H_5$, что подтверждено УФ-спектрами и окислением до фталевой и бензойной к-т. Гексадиен-2,4-ол-1 и гексатриен-1,3,5 в аналогичных условиях (490—500°/20 *мм*, Al_2O_3) превращается с выходом 80—90% в бензол.

Ю. Волькенштейн

63401. Исследование реакции теломеризации этилена и четыреххлористого углерода и химических превращений α, α, α, ω-тетрахлоралканов. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Захаркин Л. И., Васильева Е. И., Петрова Р. Г., Карапетян Ш. А., Овакимян Г. Б., Беэр А. А., Беспрозванный М. А. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 303—323

Исследована р-ция теломеризации этилена с CCl_4, приводящая к образованию тетрахлоралканов. Описано проведение периодич. и непрерывного процессов. Изучено влияние давления, длительности р-ции, конц-ии и природы инициатора на выход α, α, α, ω-тетрахлоралканов и на соотношение отдельных тетрахлоралканов в смеси продуктов р-ции. Исследованы хим. превращения α, α, α, ω-тетрахлоралканов с нуклеофильными, электрофильными и радикальными реагентами; α, α, α, ω-тетрахлоралканы использованы как исходные в-ва для получения аминокислот с числом атомов C, равным 3, 7, 9 и 11 и для синтеза δ, δ'-тиодивалериановой к-ты и ряда карбоновых к-т. ω-Аминокарбоновые к-ты получают гидролизом тетрахлоралканов конц. H_2SO_4 и последующим аммонолизом полученных ω-хлоркарбоновых к-т. Нагревают при перемешивании 500 *г* 1,1,1,7-тетрахлоргептана и 500 *г* 93%-ной H_2SO_4 (2 часа, 100°), добавляя 100 *г* 50%-ной H_2SO_4 в ходе р-ции. После охлаждения и разбавления водой выделяют 7-хлорэнантовую к-ту (I), выход 89—92%, т. кип. 136—137°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620, d_4^{20} 1,1090. Нагревают 50 *г* I и 500 *мл* 25%-ного р-ра NH_3 в автоклаве (100°, 2 часа), отгоняют NH_3 и при помощи катионита выделяют ω-аминоэнантовую к-ту, выход 67%, т. пл. 194—195° (из водн. сп.). Нагреванием 50 *г* 1,1,1,9-тетрахлорнонана и 125 *г* 95%-ной H_2SO_4 (100°, 2 часа) получают 9-хлорпеларгоновую к-ту (II), выход 93%, т. кип. 143°/3 *мм*, т. пл. 27° (из лигр.). Аммонолизом 20 *г* II при помощи 500 *мл* 25%-ного NH_3 получают ω-аминопеларгоновую к-ту, выход 82%, т. пл. 189—190° (из воды). 77 *г* 1,1,1,11-тетрахлорундекана нагревают с 125 *г* 95%-ной H_2SO_4 (95—100°; 1,5 часа), выливают реакционную смесь на лед, экстрагируют $CHCl_3$ и выделяют 11-хлорундекановую к-ту (III), выход 89%, т. кип. 160—161°/3 *мм*. 14 *г* III и 40-кратный избыток 40%-ного NH_3 выдерживают 48 час. при 20° и получают ω-аминоундекановую к-ту, т. пл. 185—186° (из 50%-ной CH_3COOH). Из тетрахлорпропана аналогичным путем получают 3-хлорпропионовую к-ту, выход 65%, аммонолизом которой синтезируют β-аланин, выход 90%, т. пл. 196—197°. Смесь 400 *г* технич. Na_2S, 300 *мл* воды, 1600 *мл* изопропилового спирта и 1000 *г* 1,1,1,5-тетрахлорпентана (IV) нагревают 6 час. и получают *бис*-(5,5,5-трихлорамил)-сульфид (V), выход 95%, т. кип. 203—205°/5 *мм*, т. пл. 36°. К 1650 *г* 92%-ной H_2SO_4 при 70° приливают 870 *г* V, повышают т-ру до 90° и прибавляют 130 *г* 50%-ной H_2SO_4. Из реакционной смеси выделяют δ,δ'-тиодивалериановую к-ту (VI), выход 72%, считая на IV, т. пл. 94—95° (из воды или водн. сп.). 500 *г* IV и 350 *г* конц. H_2SO_4 (*d* 1,833) нагревают 1—1,5 часа при 90—95°, добавляя в ходе р-ции 88 *мл* разб. H_2SO_4, и получают δ-хлорвалериановую к-ту (VII), выход 85%, т. кип. 124°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4560, d_4^{20} 1,1698. К 1000 *г* VII прибавляют р-р 330 *г* NaOH в 1100 *мл* воды (т-ра не выше 20°), затем р-р 1000 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 250 *мл* воды, кипятят 2 часа, разбавляют 2500 *мл* воды и подкисляют, получают VI, выход 71,1%, т. пл. 93—94° (из водн. сп.). Получены: диэтиловый (т. кип. 169—170°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, d_4^{20} 1,0315), ди-*н*-бутиловый (т. кип. 194—195°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, d_4^{20} 0,9936), ди-*н*-гексиловый (т. кип. 237—239°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4670, d_4^{20} 0,9688), ди-*н*-гептиловый (т. кип. 246—249°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, d_4^{20} 0,9574) и ди-*н*-октиловый (т. кип. 256—260°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,9468) эфиры VI. К р-ру 25 *г* VI в 125 *мл* CH_3COOH прибавляют р-р 13 *г* 28%-ной H_2O_2 в 30 *мл* CH_3COOH (т-ра ниже 10°), выдерживают 12 час. при 20° и получают сульфоксид VI, выход 72%, т. пл. 88—89° (из ацетона). К 50 *г* VI в 125 *мл* воды прибавляют 75 *г* 28%-ной H_2O_2, кипятят 1 час и получают сульфон VI, выход 53 *г*, т. пл. 178° (из воды). Заменой атома Cl в CH_2Cl-группе тетрахлоралканов на CN-группу и гидролизом циантрихлоралканов при помощи 80—85%-ной H_2SO_4 получают адипиновую и пробковую к-ты, выход 80 и 72—75% соответственно, считая на тетрахлоралкан; себациновую к-ту получают с плохим выходом. Взаимодействием NaCN с I и с II получают соответствующие ω-цианкарбоновые к-ты, выход 50—60%, гидрированием которых получают ω-аминокарбоновые к-ты с четным числом атомов C. Гидролизом ω-хлоркарбоновых к-т получают ω-оксикарбоновые к-ты, окислением которых получают дикарбоновые к-ты; получены азелаиновая (выход 80%) и глутаровая (выход 75—80%) к-ты.

С. Якушкина

63402. Получение алифатических пропинилкарбинолов. Флек, Кмецик (The preparation of aliphatic propynylcarbinols. Fleck B. Raymond, Kmiecik James E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 90—92 (англ.)

Пропинилкарбинолы ф-лы $RR'C(OH)C{\equiv}CCH_3$ (I) получают взаимодействием кетонов с $CH_3C{\equiv}CMgBr$ по Иоцичу (А), или с $CH_3C{\equiv}CH$ (II) в присутствии KOH (Б), или с Li-производным II в жидком NH_3 (В). Через 750 *мл* жидкого NH_3 пропускают II, добавляют 30 мин. 0,7 *г-атома* Li-проволоки и 0,5 моля циклогексанона в 75 *мл* безводн. эфира за 10 мин., отгоняют NH_3 и получают I ($RR' = -(CH_2)_5-$), выход 41%, т. кип. 106—110°/30 *мм*, т. пл. 48—50° (из петр эф.). По методу А его получают с таким же выходом. К р-ру C_2H_5MgBr (из 0,65 *г-атома* Mg и 0,65 моля C_2H_5Br) в 350 *мл* эфира, насыщ. II, прибавляют по каплям 0,5 моля циклопентанона в 60 *мл* безводн. эфира (1 час) и после обычной обработки выделяют I ($RR' = -(CH_2)_4-$), выход 81%, т. кип. 99—100°/30 *мм*, 85—88,5/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4837, d^{25} 0,9669. Получены I (приведены R, R', выход в % по методу А, Б, В, т. кип. в °C/*мм*, *n D t°* (в скобках) в °C): CH_3, CH_3, 47, 55, 39, 133,5—134,5/750, 1,4402 (25); CH_3, C_2H_5, —, 80, 46, 149—150/750, 1,4449 (27); CH_3, $(CH_3)_2CH$, —, —, 51, 69—70/18, 1,4485 (25).

Г. Крупина

63403. Синтез и превращение α-метилвиниловых эфиров изоспиртов и этиленгликоля. V. Шоста-

ковский М. Ф., Грачева Е. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 355—359

Взаимодействием $CH_3C{\equiv}CH$ (I) с *изо*-C_3H_7OH (II), *изо*-C_4H_9OH (III) и *изо*-$C_5H_{11}OH$ (IV) в присутствии KOH синтезированы соответственно $(CH_3)_2CHOC(CH_3){=}CH_2$ (V), $(CH_3)_2CHCH_2OC(CH_3){=}CH_2$ (VI) и $(CH_3)_2CH(CH_2)_2OC(CH_3){=}CH_2$ (VII); исследованы гидролиз и полимеризация этих эфиров. В аналогичных условиях из I и $HOCH_2CH_2OH$ образуется $(CH_3)_2COCH_2CH_2O$ (кольцо). К 2 молям II и 66 *г* порошкообразного KOH (в автоклаве при 0—2°) прибавляют 3 моля I и нагревают 11 час. при 240—248°. Выделяют перегонкой на колонке в 20 т.т. V, выход 54,2%, т. кип. 77—78,5°/756 *мм*, $n^{20}D$ 1,3932, d_4^{20} 0,7691. Аналогично из 3 молей I, 2 молей III и 74 *г* KOH (13 час., 240—250°) получают VI, выход 51,6%, т. кип. 98,5—99°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4050, d_4^{20} 0, 7817; из 1,5 моля IV, 2 молей I и 37 *г* KOH (9 час., 240—250°) синтезируют VII, выход 50,7%, т. кип. 126—127°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4172, d_4^{20} 0,7771. 16,2 *г* V взбалтывают 1 час с 30 *мл* 2% H_2SO_4. Аналогично проводят гидролиз VI и VII. Во всех случаях выделен CH_3COCH_3 (идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона). К 0,1—0,2 моля $CH_2{=}C(CH_3)OC_2H_5$ (VIII), V или VI при —15— —25° прибавляют 0,015 *г* $FeCl_3$ (5% р-р в диоксане), полимер переосаждают CH_3OH из эфира и сушат при 50—60°/20—25 *мм*. Перечислены мономер, выход полимера в %, $n^{20}D$, η_{20}, M : VIII, 96,6, —, 0,8336, порядка 5000; V, 94,3, 1,4678, 0,9702, порядка 5000; VI, 95,1, —, 0,8642, порядка 6000. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 23360.

Е. Караулова

63404. Получение эфиров *трет*-ацетиленкарбинолов. Клоза (Darstellung von Estern von tert. Acetylencarbinolen. Klosa J.), Angew. Chem., 1957, 69, № 4, 135 (нем.)

Взаимодействием 1 моля карбоновой к-ты, 1 моля *трет*-ацетиленкарбинола и 1,5—2 моля бензол- или толуолсульфохлорида в безводн. пиридине получены эфиры (приведены *трет*-ацетиленкарбинол, карбоновая к-та, т. кип. эфира в °С/*мм* или т. пл. в °С): $CH{\equiv}CC(OH)(CH_3)C_2H_5$ (I), *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ (II), 69—71; I, CH_3COOH, 151—153/760; I, *н*-C_3H_7COOH, 180—182/760; I, C_6H_5COOH (III), 136—138/12; $CH{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2$, III, 118—120/12; 1-ацетиленилциклогексанол, III, 60; 1-бромацетиленилциклогексанол, II, 90—92.

Г. Крупина

63405. Приготовление диметилацеталей α, β-ненасыщенных альдегидов и соответствующих свободных альдегидов. Бедукян (Preparation of α, β-unsaturated aldehyde dimethyl acetals and their free aldehydes. Bedoukian Paul Z.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 889—892 (англ.)

Ненасыщенные альдегиды и их диметилацетали получены из насыщ. нормальных альдегидов C_7—C_{12} следующими р-циями: $RCH_2CH_2CHO \rightarrow RCH_2CH{=}CHOCOCH_3 \xrightarrow{Br_2} RCH_2CHBrCHBrOCOCH_3$ (II) $\xrightarrow{CH_3OH} RCH_2CHBrCH(OCH_3)_2$ (III) $\xrightarrow{KOH} RCH{=}CHCH(OCH_3)_2$ (IV) $\xrightarrow{H^{\oplus}} RCH{=}CHCHO$ (V). При кипячении смеси 1 моля насыщ. альдегида с 2,5 моля $(CH_3CO)_2O$ и 15 *г* CH_3COOK 1 час, промывке 5%-ным Na_2CO_3 и перегонке получают I, к 1 молю I в 200 *мл* CCl_4 добавляют за 20 мин. при 0—10° 1 моль Br_2 в CCl_4. К полученному р-ру II добавляют при охлаждении 0,5 *л* CH_3OH и через 2 дня разбавлением 1,5 *л* воды выделяют III. От смеси 1 моля III, 500 *мл* CH_3OH, 2 молей KOH и 500 *мл* *н*-C_4H_9OH отгоняют CH_3OH, кипятят 1 час и выделяют IV. От смеси 20 или 30 *мл* IV с равным объемом 50%-ного р-ра лимонной к-ты отгоняют CH_3OH, после промывки Na_2CO_3 из масляного слоя получают V. Получены I, III, IV и V (даны выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{22}D$, d_{25}^{22} последовательного ряда производных для R = C_4—C_9); I: 47, 42, 39, 46, 34, 37, 88—90/17, 95—97/17, 110—112/17, 126—128/16, 133—135/16, 111—113/3, 1,4300, 1,4350, 1,4350, 1,4374, 1,4420, 1,4390, 0,883, 0, 895, 0,885, 0,895, 0,895, 0,887; III: 78, 86, 83, 72, 85, 81, 117—119/17, 140—142/26, 146—148/23, 155—157/17, 137—139/4, 151—153/4, 1,4524, 1,4530, 1,4532, 1,4552, 1,4540, 1,4552, 1,195, 1,152, 1,135, 1,120, 1,100, 1,085; IV: 55, 51, 55, 58, 52, 34, 66—68/11, 73—75/13, 100—102/16, 123—125/18, 92—94/2, 1,4240, 1,4332, 1,4308, 1,4338, 1,4357, 1,4372, 0,883, 0,876, 0,866, 0,860, 0,874, 0,868; V: 45, 40, 62, 64, 62, 58, 59—61/18, 78—80/9, 98—100/12, 117—119/22, 115—117/10, 125—128/10, 1,4320, 1,4320, 1,4220, 1,4240, 1,4482, 1,4408, 1,4442, 0,865, 0,854, 0,860, 0,843, 0,853, 0,854. Семикарбазоны V (даны т. пл. в °С для *R* = C_4—C_9): 174, 172, 167, 165, 164, 160; 2,4-динитрофенилгидразоны: 133, 122, 127, 128, 123, 111.

И. Котляревский

63406. Разделение альдегидов и кетонов с помощью «Р»-реагента Жирара. Вейссенберг, Гинзбург (Note on the separation of aldehydes and ketones by means of Cirard P reagent. Weissenberg Aharon, Ginsburg David), Bull. Res. Council Israel, 1956, A5, № 4, 268—269 (англ.)

Уточняются условия разделения карбонильных соединений с использованием «Р»-реагента Жирара (I), описанного ранее (Girard A., Sandulesco G., Helv. chim. acta, 1936, 19, 1095). Обработка полученных замещ. гидразонов I приводит к смеси карбонильных соединений, которые переводят в соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны (ДФГ). Из смеси ДФГ в р-ре $CHCl_3$ хроматографированием на Al_2O_3 выделяют ДФГ: карвона, т. пл. 190—191°, пулегона, т. пл. 150—152°, *н*-децилового альдегида (II), т. пл. 105°. Выделенный II по свойствам (включая данные ИК-спектров) полностью идентичен II, приготовленному окислением CrO_3 *н*-децилового спирта.

О. Нефедов

63407. Автоокисление 2,3-диметилбутадиена-1,3. Кавахара (Autoxidation of 2,3-dimethylbutadiene-1,3. Kawahara Fred K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1447—1450 (англ.)

При нагревании 2,5 *г* 2,3-диметилбутадиена-1,3 (I) в 100 *мл* гептана при 43,3° (в темноте, 28 дней, в запаянном сосуде, причем через 14 дней сосуд заполняется новой порцией воздуха) окисляется $^1/_3$—$^1/_2$ кол-ва диена. При окислении 8,5—12,5% I превращается в летучие продукты (в том числе следы диметилглиоксаля (II), 0,5% в формальдегид (III), 6—8% в изопропенилметилкетон (IV), 2—4% в α-изопропенилакролеин (V)), 14—30% в продукты, растворимые в гептане (2,2% к-т, 2,4% гликолей, 9,6% полимерных перекисей), и 5—9% в продукты, не растворимые в гептане (1,2% к-т, 1,4% гликолей, 3,8% полимерных перекисей). При исследовании диалкилперекисей найдено, что они содержат по меньшей мере два типа перекисных связей, различающихся по устойчивости к действию восстанавливающих средств. В полимерных перекисях имеются простые эфирные связи; кроме того, установлено наличие карбонильных, гидроперекисных, кислотных, сложно-эфирных и гидроксильных групп. Образование III и IV (действием 2,4-динитрофенилгидразина он превращен в 1-(2,4-динитрофенил)-3,4-диметил-4,5-дигидропиразол, т. пл. 189—189,5°) свидетельствует о присоединении O_2 к I в 1,2-положения. II (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. > 305°) может возникать в результате 1,2-присоединения O_2 к IV. Образование V (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195—195,5°) объясняется прямой р-цией I с радикалом $ROO^{\cdot}$, с последующим распадом образующейся при этом непредельной перекиси. Предложен механизм автоокисления I.

А. Файнзильберг

63408. Реакция галоидацилов с циклопропаном. Харт, Кертис (The reaction of acyl halides with cyclopropane. Hart Harold, Curtis Omer E., Jr). J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 931—934 (англ.)

Реакцией ацилхлоридов с циклопропаном (I) в присутствии $AlCl_3$ получают γ-хлорпропилкетоны $RCO(CH_2)_3Cl$ (II) и β-хлоризопропилкетоны $RCOCH(CH_3)CH_2Cl$ (III). Когда разгонкой не разделяется смесь II и III, их кипятят с 20%-ным $NaHCO_3$, причем III отщепляют HCl и переходят в изопропенилкетоны (IV), дающие после гидрирования (скелетный Ni, 20°, 3 *ати*) изопропилкетоны. II при кипячении 15 мин. с 10%-ным NaOH образуют алкилциклопропилкетоны (V). Для сравнения конденсацией 0,5 моля циклопропанкарбонилхлорида с ди-*н*-пропилкадмием (из 0,75 моля Mg, 0,74 моля *н*-C_3H_7Br в 400 *мл* эфира с последующей обработкой при 0° 0,27 моля $CdCl_2$) получен *н*-пропилциклопропилкетон, выход 47%, т. кип. 62°/25 *мм*, 63°/27 *мм*, $n^{25}D$ 1,4300; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 151—152°. В гомог. смесь 2 молей $AlCl_3$, 2 молей пропионилхлорида и 800 *мл* $CHCl_3$ при 0—20° вводят 2,05 моля газообразного I, выливают на 1,5 *кг* льда и 300 *мл* конц. HCl и получают смесь II и III, которую кипячением с 20%-ным $NaHCO_3$ переводят в легко разгоняемую смесь II и IV. Получены кетоны (даны кетон, R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл ДНФ в °С): II, CH_3, 30, 77—78/22, 1,4368, 126—127; семикарбазон (СКЗ), т. пл. 103—104°; IV, CH_3, 36, 45—46/98, 1,4229, 186—187; СКЗ, т. пл. 174—175°; II, C_2H_5, 19, 52—53/3, 1,4395, 128—129; III, C_2H_5, 39, 46/4, 1,4353, 90—91 и 130; II, *н*-C_3H_7, 23, 87/11, 1,4408, —; IV, *н*-C_3H_7, 41, 40/13, 1,4303, 156—157; II, *изо*-C_3H_7, 18, 54/3, 1,4382, 104—105; III, *изо*-C_3H_7, 34, 41/3, 1,4340, —; II, *цикло*-C_3H_5, 20, 66—76/10, 1,4592, 124—125; IV, *цикло*-C_3H_5, 30, 57—58/21, 1,4615, 170—175 (разл.); II, C_6H_5, 14, 126—129/5, 1,5490, —; III, C_6H_5, 32, 114/4, 1,5425, 142—143. Получены V (даны алкил, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. ДНФ в °С): CH_3, 71, 110/745, 1,4222, 147: C_2H_5, 68, 48—51/35, 1,4229, 161—162; *н*-C_3H_7, 53, 63/27, 1,4303, 151—152; *изо*-C_3H_7, 84, 64/40, 1,4263, 171—175 и 164—165 (из CH_3OH); C_6H_5, 61, 88—90/3, 1,5515, 149—150; СКЗ, т. пл. 180—181°. Синтезированы $RCOCH(CH_3)_2$ (даны R и т. пл. в °С ДНФ): CH_3, 119—120 (*п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 105—106); C_2H_5, 111—112 (СКЗ, т. пл. 94—95°) (IV, т. кип. 40—41°/29 *мм*, $n^{25}D$ 1,4263; СКЗ, т. пл. 158—159°); *н*-C_3H_7, —; СКЗ, т. пл. 118—119°; *изо*-C_3H_7, 94—95 (IV, т. кип. 52°/39 *мм*, $n^{25}D$ 1,4248; СКЗ, т. пл. 94—95°; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 89—90°); *цикло*-C_3H_5, —; C_6H_5, 157—158 (IV, фенилгидразон, т. пл. 121—122°).

И. Котляревский

63409. Синтез высших жирных кислот. III. Синтез высших нормальных жирных кислот. Оура, Хасэ, Хонда, Фукаи (高級脂肪酸類の合成研究．第 3 報．直鎖高級脂肪酸類の合成．大浦彦吉，長谷純一，本田和雄，深井三郎)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1433—1435 (японск.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 51206) по схеме: $(CH_3(CH_2)_m)_2Cd + ClCO(CH_2)_nCOOC_2H_5 \rightarrow CH_3(CH_2)_mCO(CH_2)_nCOOC_2H_5 \rightarrow CH_3(CH_2)_mCO(CH_2)_nCOOH$ получен ряд высших кетокарбоновых к-т, восстановление которых по Кижнеру (Huang-Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2487) привело к нормальным высшим жирным к-там. К гриньярову реагенту из 9,7 *г* Mg в 80 *мл* сухого эфира и 122 *г* цетилбромида в 160 *мл* эфира добавляют 40,3 *г* $CdCl_2$, кипятят 1 час, удаляют эфир, добавляют 250 *мл* сухого C_6H_6 и затем 79,5 *г* 9-карбэтоксинонилхлорида в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 2—3 часа, выливают в ледяную воду, подкисляют 2 н. H_2SO_4, разгонкой выделяют $CH_3(CH_2)_{15}CO(CH_2)_8COOC_2H_5$, выход 78%, т. кип. 210—215°/0,003 *мм*, омылением его спирт. NaOH получают свободную кетокислоту, т. пл. 91—94°. 0,2 *г* гексаконтановой к-ты нагревают 30 мин. с 0,3 *мл* $SOCl_2$, упаривают, остаток обрабатывают 0,4 *г* *п*-толуидина в 6 *мл* C_6H_6 и кипятят 2 часа, получают *п*-толуидид, т. пл. 109—109,5° (из сп.). Подобно вышеописанному получены этиловые эфиры следующих к-т (дано к-та, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 4-кетоэйкозановой, 77, 204—206/3; 4-кетодокозановой, 76, 182—184/0,003; 6-кетотетракозановой, 80, 203—206/0,005; 10-кетогексакозановой, 78, 210—215/0,003; 10-кетооктакозановой, 75, 220—225/0,005; 12-кетотриаконтановой, 78, 240—245/0,003; 14-кетодотриаконтановой, 73, 250—255/0,003. 4-кетоэйкозановая к-та, т. пл. 126,5—127,5° (из сп.); эйкозановая к-та, т. пл. 75,5—76,5° (из сп.); *п*-толуидид, т. пл. 104—105°; далее даны кетокислота, т. пл. в °С (из сп. или лигр.); к-та, т. пл. в °С (из сп. или лигр.), т. пл. в °С *п*-толуидида к-ты: 4-кетодокозановая, 101,5—103; докозановая, 80—80,5, 107,5; 6-кетотетракозановая, 99,5—100; тетракозановая, 84,5—85, 109; 10-кетогексакозановая, 97—98; гексакозановая, 87—88, 109—110; 10-кетооктакозановая, 102,5—103; октакозановая, 90—90,5, 111—112; 12-кетотриаконтановая, 105,5—106; триаконтановая, 92,5—93, 112—112,5; 14-кетодотриаконтановая, 106—106,5; дотриаконтановая, 95,5—96,5, 112,5—113,5.

Л. Яновская

63410. Об изомерных и гомологических рядах. Сообщение XV. Получение изомерных рядов асимметрических DL-β-окси-β, β-диалкилпропионовых кислот. Брейш, Байкут (XV. Mitteilung über isomere und homologe Reihen. Darstellung isomerer Reihen asymmetrischer DL-β-Hydroxy-β, β-dialkyl-propionsäuren. Breusch Friedrich L., Baykut Fikret), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 526—531 (нем.)

Кислоты общей ф-лы $HOOCCH_2C(OH)R'R''$ (I) получены по р-ции Реформатского из $BrCH_2COOC_2H_5$ и высших диалкилкетонов. Сделан вывод, что у полученных к-т, сгруппированных в изомерные ряды, нет правильной зависимости между т-рой плавления и числом С-атомов в молекуле. Напротив, $n^{70}D$ внутри изомерных рядов изменяется закономерно, достигая максимума в случае $R' = C_2H_5$, где группы OH и CH_2COOH стоят у третьего С-атома парафиновой цепочки. Нагревают 0,01 моля кетона, 0,01 моля $BrCH_2COOC_2H_5$, 0,7 *г* Zn, 10 *мл* смеси C_6H_6-толуола (1 : 1), через 3—10 мин. начинается р-ция, после чего кипятят еще 1 час, добавляют при охлаждении 15 *мл* 10%-ной HCl и 10 *мл* эфира, промывают органич. слой, высушивают, медленно упаривают при 20°, остаток омыляют 1 *г* KOH в 10 *мл* спирта (в течение 12 час. 20°). Полученную к-ту очищают через Ва-соль и перекристаллизовывают при —17° из петр. эфира, этил-, метилацетата и $CHCl_3$, выход 60—80%. Некоторые из к-т обнаруживают полиморфию, в связи с чем их т-ры плавления могут изменяться со временем. Ниже перечисляются известные (отмечены *) к-ты, у которых, вследствие полиморфии, т-ра плавления стала выше, чем сообщалось в прежних работах, а также новые к-ты общей ф-лы I (приведены R', R'' испр. т. пл. в °С, $n^{70}D$): $C_{10}H_{21}$, $C_{13}H_{27}$, 51,2—52,5, 1,4426; $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, 54—55,5, 1,4426; CH_3, $C_{21}H_{43}$, 62,6—63,8, 1,4431; C_2H_5, $C_{20}H_{41}$, 81—82,5, —; C_6H_{13}, $C_{16}H_{33}$, 60—62,7, 1,4422; C_7H_{15}, $C_{15}H_{31}$, 57,5—59,3, 1,4420; C_8H_{17}, $C_{14}H_{29}$, 64,7—68,9, 1,4421; C_9H_{19}, $C_{13}H_{27}$, 55,5—57,1, 1,4421; $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, 41,3—42,7, 1,4420; CH_3, $C_{20}H_{41}$, 62,2—64,2, 1,4426; C_2H_5, $C_{19}H_{39}$, 66,7—68,8, 1,4436; C_3H_7, $C_{18}H_{37}$, 72,8—74,8, —; C_4H_9, $C_{17}H_{35}$, 65,2—66,5, 1,4420; C_5H_{11}, $C_{16}H_{33}$, 63,6—64,7, 1,4421; C_6H_{13}, $C_{15}H_{31}$, 50,5—54,2, 1,4418; C_7H_{15}, $C_{14}H_{29}$, 59,2—61,3, 1,4417; C_8H_{17}, $C_{13}H_{27}$, 64,3—65,6, 1,4418; C_9H_{19}, $C_{12}H_{25}$, 58—59,2, 1,4418; $C_{10}H_{21}$, $C_{11}H_{23}$, 48,2—50, —; CH_3, $C_{19}H_{39}$, 59,9—60,6, 1,4422; C_2H_5, $C_{18}H_{37}$, 76—78, —; C_3H_7, $C_{17}H_{35}$,

70—71,8, —; C_4H_9, $C_{16}H_{33}$, 71,8—72,8, —; C_5H_{11}, $C_{15}H_{31}$, 50—51,3, 1,4415; C_6H_{13}, $C_{14}H_{29}$, 55,5—58,8, 1,4414; C_7H_{15}, $C_{13}H_{27}$, 52—53,5, 1,4414; C_8H_{17}, $C_{12}H_{25}$, 62,2—63,6*, 1,4414; C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$, 50,8—52,4, 1,4413; CH_3, $C_{18}H_{37}$, 55,6—57,2, 1,4416; C_2H_5, $C_{17}H_{35}$, 63,6—65,2, 1,4427; C_3H_7, $C_{16}H_{33}$, 69,2—70,2, 1,4416; C_4H_9, $C_{15}H_{31}$, 55—57,3, 1,4412; C_5H_{11}, $C_{14}H_{29}$, 59,7—60,4, 1,4410; C_6H_{13}, $C_{13}H_{27}$, 48,5—50,3, 1,4410; C_7H_{15}, $C_{12}H_{25}$, 51,5—54,7, 1,4409; C_8H_{17}, $C_{11}H_{23}$, 58—58,5, 1,4408; C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$, 50,5—53, 1,4408; CH_3, $C_{17}H_{35}$, 49,5—51,4. 1,4411; C_2H_5, $C_{16}H_{33}$, 72—73,2, —; C_3H_7, $C_{15}H_{31}$, 63,2—64,9, 1,4412; C_4H_9, $C_{14}H_{29}$, 66,2—66,7, 1,4407; C_5H_{11}, $C_{13}H_{27}$, 46,4—47,6, 1,4404; C_6H_{13}, $C_{12}H_{25}$, 52,9—53,6, 1,4403; C_7H_{15}, $C_{11}H_{23}$, 42,9—43,9, 1,4402; C_8H_{17}, $C_{10}H_{21}$, 51,9—54,4, 1,4401; CH_3, $C_{16}H_{33}$, 51,1—52,5, 1,4406; C_2H_5, $C_{15}H_{31}$, 54,5—56,6, 1,4415; C_3H_7, $C_{14}H_{29}$, 63—64,2, 1,4406; C_4H_9, $C_{13}H_{27}$, 55—55,8, 1,4400; C_5H_{11}, $C_{12}H_{25}$, 54,2—56,6, 1,4398; C_6H_{13}, $C_{11}H_{23}$, 39—41,9, 1,4397; C_7H_{15}, $C_{10}H_{21}$, 47—48,5, 1,4396; C_8H_{17}, C_9H_{19}, 51,5—52,8, 1,4395; CH_3, $C_{15}H_{31}$, 39—42, —; C_4H_9, $C_{12}H_{25}$, 58,8—60,2*, 1,4396; C_5H_{11}, $C_{11}H_{23}$, 32,5—36*, 1,4394; C_6H_{13}, $C_{10}H_{21}$, 49—50,2*, 1,4392; C_7H_{15}, C_9H_{19}, 38—40,2*, 1,4391; C_2H_5, $C_{13}H_{27}$, 47,5—48,8, 1,4403; C_3H_7, $C_{12}H_{25}$, 55,9—57, 1,4393; C_4H_9, $C_{11}H_{23}$, 43,8—45,9*, 1,4590; C_5H_{11}, $C_{10}H_{21}$, 46,6—47,9, 1,4387; C_6H_{13}, C_9H_{19}, 33,5—35,9, 1,4386; C_7H_{15}, C_8H_{17}, 47,7—49,5, 1,4386; C_2H_5, $C_{12}H_{25}$, 61,2—62,4, 1,4396; C_4H_9, $C_{10}H_{21}$, 52—53,7*, 1,4380; C_5H_{11}, C_9H_{19}, 27,5—30, 1,4379; C_6H_{13}, C_8H_{17}, 43,5—45,2, 1,4378; C_7H_{15}, C_7H_{15}, 43—44,2, 1,4378. Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 39476. А. Файнзильберг

63411. Применение гидразина в качестве восстанавливающего агента для ненасыщенных соединений. IV. Гидрирование элеостеариновой кислоты из тунгового масла (китайское дерево). Эйлуорд, Рао (Use of hydrazine as a reducing agent for unsaturated compounds. IV. The hydrogenation of elaeostearic acid from tung (china wood) oil. Aylward F., Rao Narayana C. V.), J. Appl. chem., 1957, 7, № 3, 137—144 (англ.)

При гидрировании 80%-ной α-элеостеариновой к-ты (9-*цис*-11-*транс*-13-*транс*-октадекатриеновой к-ты) большим избытком гидразина (1 : 6, 50°) за 8 час. йодное число (определенное гидрированием) падает на 74%. При этом почти не образуется стеариновой к-ты. На основании анализа УФ- и ИК-спектров и падения йодного числа авторы считают, что при этом образуется 23% *транс-транс*-сопряженных диеновых к-т, а остальные продукты р-ции представляют *цис*-олефиновые к-ты и несопряженные диеновые к-ты. Авторы полагают, что гидрирование протекает двумя путями: по первому поглощается 1 моль H_2 и образуются диеновые к-ты, по другому образуются сразу моноолефиновые к-ты с поглощением 2 молей H_2. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 60473. И. Котляревский

63412. Метод приготовления полуэфиров алкилянтарных кислот с свободной первичной карбоксильной группой. Синтез и оптическая конфигурация оптически активного метилового эфира 2-метилпропанкарбоновой-3 кислоты. Стельберг (A method of preparing half-esters of alkylsuccinic acids with free primary carboxyl group. Synthesis and optical configuration of optically active methyl 2-methyl-3-carboxypropanoate. Ställberg Gunnel), Acta chem. scand., 1956, 10, № 8, 1360—1361 (англ.)

Окисление метиловых эфиров рацемич. (I) и активной (II) 2-метилаллилуксусных к-т $KMnO_4$ приводит к рацемич. (III) и активному (IV) метиловым эфирам 2-метилпропанкарбоновой-3 к-ты. К 52 *г* I (т. кип. 134,5—135, $n^{22,6}D$ 1,4158) в 450 *мл* ацетона прибавляют за 2 часа 400 *г* $KMnO_4$, кипятят еще 4 часа, из осадка 1 *л* разб. H_2SO_3 и эфиром извлекают III, выход 64%, т. кип. 101—103°/0,1 *мм*, т. пл. 42,2—42,8° (из петр эф.). Так же из II получен IV, т. пл. 31,4—32,3° (из петр. эф.), $n^{26}D$ 1,4309, $[\alpha]^{24}D$ —9,3° (*c* 17,8; в хлф.). IV получают из 16,7 *г* III кристаллизацией с 43,4 *г* хинина в 450 *мл* водн. ацетона (1 : 1). Т. Ермолова

63413. Эфир метилен-*бис*-циануксусной кислоты. Хельман, Зегмюллер (Methylen-*bis*-cyanessigester. Hellmann Heinrich, Seegmüller Karl), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 535—536 (нем.)

Реакцией $CH_2(CN)COOR$ (I) с CH_2O (II) в присутствии третичных аминов синтезированы $ROOCCH(CN)$-$CH_2CH(CN)COOR$ (III). Строение III доказано омылением избытком конц. HCl (8 час. кипячения) и последующим декарбоксилированием в глутаровую к-ту. К смеси 0,5 моля I ($R = C_2H_5$) и 2,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (IV) при ∼—10—(—15°) приливают по каплям 0,3 моля 40%-ного II (45 мин.), через 8 час. (—5°) смесь оставляют стоять 12—15 час. (∼20°), органич. слой отделяют, эфиром извлекают III ($R = C_2H_5$), выход 61%, т. кип. 136—139°/0,05 *мм*. Аналогично из 0,5 моля I ($R = CH_3$) и 0,3 моля 40%-ного II в присутствии IV получают III ($R = CH_3$), выход 40%, т. кип. 133—135°/0,01 *мм*. О. Нефедов

63414. Синтез ацетонитрила из пентана и аммиака. Паушкин Я. М., Осипова Л. В., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 1, 117—120

Показано, что из *н*-пентана и NH_3 при атмосферном давлении и 450—600° над промышленным 10%-ным алюмомолибденовым катализатором образуется CH_3CN (I). Максим. выход I 43,8% достигнут при 520°, объемной скорости *н*-C_5H_{12} 0,15 час$^{-1}$ и молярном отношении *н*-C_5H_{12} : NH_3 1 : 2. Доказано образование незначительного кол-ва C_2H_5CN. В условиях опыта протекают также распад на элементы и крекинг образовавшегося I. Наблюдались образование NH_4CN и отложение кокса на катализаторе. А. Грапов

63415. Синтез 2-ацетоксипентандинитрила-1,5 из фурфурола. Сёно, Мисина, Хатихама (フルフラールから2-アセトキシ-1,5-ペンタンジニトルの合成.庄野利之，三品商良，八浜義和），工研化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 768—769 (японск.)

Восстановлением фурфурола в CH_3OH под высоким давлением в присутствии скелетного Ni получают тетрагидрофурфуриловый спирт, который при обработке HBr-газом, водн. р-ром HBr, HCl или CH_3COOH, насыщ. HBr, при т-ре ∼ 20° или ∼100° превращают в 1,5-дигалоидпентанол-2. Последний с KCN дает 1,5-дицианпентанол-2. 70 *г* 1,5-дибром-2-ацетоксипентана нагревают с 65 *г* KCN, 100 *мл* воды, 200 *мл* спирта и KJ (90°, 30 мин.), смесь экстрагируют $CHCl_3$ и получают $NCCH_2CH(OOCCH_3)CH_2CH_2CH_2CN$, выход 58%, т. кип. 160—165°/2,0—2,5 *мм*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10260. К. I.

63416. Противотуберкулезные вещества. Производные циануксусной кислоты. Гавел, Ветешник (Antituberkulosní látky. Deriváty kyseliny kyanoctové. Havel Stanislav, Vetešník Pavel), Českosl. farmac., 1956, 5, № 9, 528—530 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Нагреванием эквимолекулярных кол-в гидразида циануксусной к-ты (75%, т. пл. 107,5°) (Rotenburg R., Ber., 1894, 27, 687) с альдегидами и кетонами в спирте получены соответствующие гидразоны $RR_1C{=}NNHCO$-CH_2CN, обладающие туберкулостатич. действием. Приведены R, R_1, выход в %, т. пл. в °С: *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, H, 81, 182; *n*-$CH_3CONHC_6H_4$, H, 83,5, 115; *n*-BrC_6H_4, H, 84,7 198; *n*-$CH_3C_6H_4$, H, 64,2, 146—147; CH_3, CH_3 (I), 85,2, 145; C_2H_5, CH_3, 71,1, 75,5; C_6H_5, CH_3, 90,5, 152; *n*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 87,6, 161; *цикло*-C_6H_{11}, H, 68,3, 127; $OCH{=}CHCH{=}$$=C$ (кольцо), H, 92,2, 190 (разл.). I обладает наибольшей активностью. И. Котляревский

63417. О солях нитрилия. Сообщение I. Мервейн, Лаш, Мерш, Шпилле (Über Nitriliumsalze, I. Mitteil. Meerwein Hans, Laasch Peter, Mersch Rudolf, Spille Jürgen), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 209—224 (нем.)

Описано получение нового типа соединений — солей нитрилия общей ф-лы $(R-C\equiv N\cdot R')MeX_n$ или $(RC=N\cdot R')MeX_n$, где R — алкил или арил, R′— алкил, арил или ацил, Me — металл, X = Cl или F. N-алкил-ацильные соли могут быть получены при взаимодействии триэтилоксониевых солей с нитрилами или при присоединении хлористых алкилов или хлорангидридов к аддуктам нитрилов с солями типа MeX_n. При обработке этих солей щелочью или водой получаются соответствующие N-замещ. амиды. При взаимодействии R′COCl с аддуктами RCN с MeX_n образуются соли строения $[RC(N=CR)=NCOR']MeX_n$, при термич. разложении которых образуется смесь нитрилов RCN и R′CN и хлорангидридов R′COCl и R′COCl. Только из C_6H_5CN(I), $ZnCl_2$ и C_6H_5COCl (II) получается соль состава $[C_6H_5C=NCOC_6H_5]ZnCl_3$ (III). При действии CH_3COCl (IV) на аддукты I с $SbCl_5$ или $AlCl_3$ получаются соли общей ф-лы $3C_6H_5CN$, CH_3COCl, MeX_n, строение которых не установлено. К 0,1 моля фторбората триэтилоксония прибавляют 4,1 *г* CH_3CN (V), через 2 дня нагревают (3 часа, 40°), отгоняют эфир. Выход фторбората N-этилацетонитрилия 89%. Аналогично получены: $[C_2H_5C=N\cdot C_2H_5]BF_4$ (VI), выход 70%, т-ра разл. 68—75°, гигроскопичен; $[C_6H_5C=N\cdot C_2H_5]BF_4$ (VII), выход 64%, т-ра разл. 92—98°. Разложение VI и VII водой дает соответственно $C_2H_5CONHC_2H_5$, т. кип. 100—108°/12 *мм*, и $C_6H_5CONHC_2H_5$, т. пл. 67—68°. Из 0,05 моля $[(C_2H_5)_3O]\cdot SbCl_6$ и 0,05 моля I также получают $[C_6H_5C=N\cdot C_2H_5]\cdot SbCl_6$ (VIII), выход 64%, т. пл. 170—172° (разл.; из *о*-дихлорбензола (IX)). 11 *г* $[(C_2H_5)_3O]AlCl_4$ и 3,9 *г* I оставляют на несколько часов, затем нагревают (3 часа, 100°); выход $[C_6H_5C=N\cdot C_2H_5]AlCl_4$ 36%. 15 *г* аддукта $SbCl_5$ и I запаивают с 30 *мл* C_2H_5Cl, через месяц отсасывают, промывают петр. эфиром, выход VIII 75%, т. пл. 172—174°. Аналогично получены $[C_6H_5C=N\cdot C_3H_7$-*изо*$]SbCl_6$, выход 83%, т. пл. 138° (из IX); $[CH_3CN-C_2H_5]SbCl_6$, выход 61%, т. пл. 78—82°. Растворяют 0,06 моля I в 80 *мл* IX, прибавляют 0,06 моля $SbCl_5$, нагревают до 40°, добавляют 0,075 моля *трет*-C_4H_9Cl (X); выход $[C_6H_5C=N\cdot C_4H_9$-*трет*$]SbCl_6$ 90%, т. пл. 118—120° (разл.). К смеси 0,025 моля V и 0,035 моля X в 25 *мл* IX прибавляют 0,025 моля $SbCl_5$, оставляют на день; выход $[CH_3C=N\cdot C_4H_9$-*трет*$]SbCl_6$ 56%, т. пл. 103—104° (разл.). Аналогично получен $[C_2H_5C=N\cdot C_4H_9$-*трет*$]SbCl_6$, выход 46%, т. пл. 100—101° (разл.). Охлаждают до —70° 20 *г* монохлорметилового эфира, прибавляют 20 *г* аддукта I с $SbCl_5$ (т-ра не выше 0°), нагревают при 30—40°, оставляют на несколько дней; выход $[C_6H_5C=N\cdot CH_2OCH_3]SbCl_6$ (XI) 54%, т. пл. 146—148° (разл.). При кратком нагревании XI с 30%-ным р-ром винной к-ты получают I, выход 78%; при нагревании 20 мин.— метилендибензамид, выход 48%, т. пл. 220—221° (из сп.). 2 *г* XI растворяют в 10 *мл* IX, прибавляют 0,35 *г* пиридина, выход $[C_5H_5N\cdot CH_2OCH_3]SbCl_6$ 89%, т. пл. 200—204° (из β, β′-дихлордиэтилового эфира). Растворяют 0,05 моля I в 40 *мл* IX, прибавляют 0,025 моля $SnCl_4$, нагревают до 30°, добавляют 0,05 моля $C_6H_5CH_2Cl$, нагревают (30 мин., 80°), выход $[C_6H_5C=N-CH_2C_6H_5]SnCl_6$ 14%, т. пл. 123—127° (разл.). К смеси 0,05 моля $FeCl_3$ и ~0,5 моля *изо*-C_3H_7Cl прибавляют 0,05 моля I, нагревают до 36°, выход $[C_6H_5C=N\cdot C_3H_7$-*изо*$]FeCl_4$ 88%, т. пл. 94—95°. К 6 *г* $FeCl_3$ в 30 *мл* CCl_4 прибавляют 5 *г* I, 5 *мл* X, оставляют на 3 часа, выход $[C_6H_5C=N\cdot C_4H_9$-*трет*$]FeCl_4$ (XII) 96%, т. пл. 89—91° (разл.). 10,5 *г* XII вносят в 200 *мл* 2 н. р-ра NaOH при охлаждении льдом с солью, подкисляют, отсасывают, растворяют в эфире, выход $C_6H_5CONHC_4H_9$-*трет* 81%, т. пл. 136°. Если проводить разложение XII менее осторожно, то получается I. При действии $SbCl_5$ на имидохлорид бензанилида в CH_2ClCH_2Cl по методике Клагеса и Грилля (см. РЖХим, 1957, 44404) получен $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_5]SbCl_6$, т. пл. 143—146° (разл.). Аналогично с применением IX или нитробензола (XIII) как р-рителя получают (перечисляются соли, выход в %, т. пл. в °) $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_5]SnCl_6$, 87, 80,7; $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_5]TiCl_6$, 80,7, 85; $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_5]AlCl_4$, 62,8, 215; $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_5]BiCl_4$, 87, 151—156. 23,4 *г* фторбората 2,3,5-триметилфенилдиазония прибавляют к 20 *мл* V (т-ра не выше 35°), выход $[CH_3C=N\cdot C_6H_2(CH_3)_3]BF_4$ 47,5%, т. пл. 169—170°. Получены следующие фторбораты N-арилацилнитрилия (перечисляются продукты р-ции, выход в %, т. пл. в°С) $[CH_3C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$-(2,5)$]BF_4$, 9,5, 156—157; $[CH_3C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_2(2,6)]BF_4$ (XIV) 35, 168; $[CH_3C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_2(3,4)]BF_4$, 23,5, 142; $[CH_3C=N\cdot C_6H_2(CH_3)_3(2,4,6)]BF_4$, 9,1, 146—148; $[C_2H_5C=N\cdot C_6H_2(CH_3)_3(2,4,6)]BF_4$, 39,5, 170—171; $[C_6H_5CH_2C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_3(2,5)]BF_4$, 54, 165—166; $[C_6H_5C=N\cdot C_6H_3(CH_3)_2(2,6)]BF_4$, 17,158; $[C_6H_5C=N-C_6H_2(CH_3)_3(2,4,6)]BF_4$, 26,8, 190. К р-ру 0,02 моля XIV в 25 *мл* V добавляют 0,02 моля бензойной к-ты, нагревают до 60°, отгоняют в вакууме на водяной бане, дистиллят моют водой; выход C_6H_5COF 85,5%, т. кип. 148—153°. Остаток после перегонки — $CH_3CONH\cdot C_6H_3\cdot(CH_3)_2$ (2,6), выход 70,5%, т. пл. 177° (из 20%-ной CH_3COOH). Нагревают 4,8 *г* аддукта I и $ZnCl_2$ с 10 *мл* II, выход III 85,5%, т. пл. 196—199°. 0,05 моля $AlCl_3$ прибавляют к 0,1 моля I, 0,05 моля *n*-ClC_6H_4COCl в 25 *мл* IX, нагревают (5 мин., 150—160°), выход $[C_6H_5C(N=C-C_6H_5)=N\cdot CO\ C_6H_4Cl$-*n*$]AlCl_4$ (XV) 80%, т. пл. 179—181°. 51 *г* XV перегоняют при 13 *мм* (т-ра бани 180—220°), получено 16 *г* I, 1,9 *г* *n*-ClC_6H_4CN, т. пл. 92° (из сп.). Аналогично получены $[C_6H_5C(N=C-C_6H_5)=N\cdot COC_6H_4-Br$-*n*$]AlCl_4$ (XVI), выход 83%, т. пл. 178—182°; $[C_6H_5C(N=C\cdot C_6H_5)=NCOC_6H_4(CH_3)$-*n*$]AlCl_4$ (XVII), выход 77%, т. пл. 162—185°. При термич. разложении 56 *г* XVI получено 18 *г* I и 1,5 *г* *n*-BrC_6H_4CN, т. пл. 113,5° (из сп.); из 50 *г* XVII получают 14 *г* I и 5 *г* смеси с т. кип. 200—205°, содержащей I и *n*-$CH_3-C_6H_4-CN$. К 0,1 моля CH_3SCN в 35 *мл* XIII прибавляют 0,05 моля $SbCl_5$, охлаждают до 35°, добавляют 0,1 моля IV. Выход $[CH_3SC(N=CSCH_3)=NCO\ CH_3]SbCl_6$ 62.5%, т. пл. 103—106°.

И. Мильштейн

63418. Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. VI. Расщепление 1,4-ди-(бромистых триалкиламмоний)-бутинов-2 и 2-хлорбутенов-2 водной щелочью. Бабаян А. Т., Мкрян Г. М., Минджоян Ш. Л., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 604—606

Установлено, что бромистые 1,4-*бис*-(диметилалкиламмоний)-бутины-2 (I) и бромистые 1,4-*бис*-(диметилалкиламмоний)-2-хлорбутены-2 (II) при нагревании с 10—40%-ным NaOH расщепляются с образованием соответствующих третичных аминов $RN(CH_3)_2$ (III) и диацетилена (IV), который был идентифицирован превращением в 1,1,2,3,4,4-гексабромбутен-3 (V). Исходные I получают взаимодействием 1,4-*бис*-(диметиламино)-бутина-2 (РЖХим, 1955, 37198) с соответствующими RBr, а II — из 1,4-*бис*-(диметиламино)-2-хлорбутена-2 и RBr или р-цией 1,4-дибром-2-хлорбутена-2 (VI) с III. К 0,6 моля NaOH в 20 *мл* воды прибавляют 0,075 моля I или II в 30 *мл* воды и нагревают не выше 100°, получают IV, который с бромной водой дает V, т. пл. 181°. Приготовлены и исследовано разложение следующих соединений: I (перечисляются R, выход I в %, т. пл. в °C (из сп.), выход III в %, выход IV в %): CH_3, 89, 235 (разл.), 88, 54; C_2H_5, 97, 210 (разл.), 88, 61;

н-C_3H_7, 82, 190 (разл.), 89,8, 45; *н*-C_4H_9, 82, 89, 93, 52; **II** (перечисляются те же показатели): CH_3, 92, 218—219 (разл.), 86, 53; C_2H_5, 92, 213—215 (разл.), 79, 47; *н*-C_3H_7, 90, 108—109, 82,6, 49,7; *изо*-C_5H_{11}, 95, —, 84,5, 61,6. К 0,4 моля **III** (R = *изо*-C_5H_{11}) в 36 *мл* воды прибавляют 0,2 моля **VI**, затем приливают р-р 48 *г* NaOH в 44 *мл* воды и нагревают не выше 100°, получают **IV**, выход 59%; реакционную смесь перегоняют с паром, выход **III** (R = *изо*-C_5H_{11}) 79%, т. кип. 107—109°/ /680 *мм*; пикрат, т. пл. 131,5°. **IV** при пропускании через 50%-ный р-р KOH, содержащий ацетон, образует 2,7-диметилоктадиин-3,5-диол-2,7, т. пл. 131°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 41020.

О. Нефедов

63419. β-Алкоксиэтилди-(β-хлорэтил)-амины. Хоменкова К. К., Корнев К. А., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 784—786

Синтезированы соединения типа $RO(CH_2)_2N(CH_2CH_2Cl)_2 \cdot HCl$ (**I**) и $(C_6H_5CH_2OCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2Cl \cdot HCl$ (**II**). **I** получен нагреванием $N(CH_2CH_2Cl)_3$ (**III**) с избытком соответствующего спирта и высаживанием эфиром (перекристаллизованы из C_6H_6). Выделены **I** (перечислены R, кол-ва спирта и **III** в молях, время р-ции в час., выход **I** в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 0,34, 0,02, 29, 44, 134; $(CH_3)_2CH$, 0,26, 0,02, 33, 78, 153; C_4H_9, 0,67, 0,048, 30, 44,1, 126; $(CH_3)_2CHCH_2$, 0,98, 0,096, 60, 31,3, —; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, 0,32, 0,02, 30, 30,84, 122,5; *н*-C_6H_{13}, 0,31, 0,02, 28, 22,83, 115; *н*-$C_6H_{13}CH(CH_3)$, 1, 0,096, 12 (120—130°), 7,5, 118,5; $CH_2{=}CHCH_2$, 0,9, 0,05, 45, 20, 121,5; $CH_2(CH_2)_4CH$ (цикл), 0,38, 0,02, 30, 22,83, 150; $C_6H_5CH_2$, 2,2, 0,136, 2 (110°), 42,5, 112—113. Нагреванием 1,6 моля $C_6H_5CH_2OH$ и 0,127 моля **III** (6 час., 130°) получен **II**, выход 16,6%, т. пл. 77—78°.

Г. Крупина

63420. Синтез этилендиаминтетрауксусной кислоты. Тэн Мин-да (乙二胺四乙酸的合成. 滕名達), 化學學報, Хуасюэ шицзе, 1956, № 12, 601—602 (кит.)

Описан синтез этилендиаминтетрауксусной к-ты по методу, предложенному ранее (см. Roscoe Smith, J. Organ. Chem., 1949, 355).

Г. К.

63421. Изучение мочевино-формальдегидной конденсации. Сообщение XVI. О реакции уретана с формальдегидом. Сообщение XVII. О реакции мочевины и формальдегида в бутаноле. Цигёйнер, Хозельман (Zur Kenntnis der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. XVI. Mitteilung: Über die Reaktion von Urethan mit Formaldehyd. XVII. Kurze Mitt. Über die Reaktion von Harnstoff und Formaldehyd in Butanol. Zigeuner G., Hoselmann W.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 5—10, 159—160 (нем.)

XVI. При конденсации уретана (**I**) с CH_2O в щел. среде образуется $(C_2H_5OCONHCH_2)_2O$ (**II**); с избытком CH_2O **I** или продукты его превращения дают с последующей обработкой спиртами и к-тами смешанные ацетали. Из 1 *г* N-метилолуретана (**III**) с 5 *мл* спирта, 0,5 *мл* конц. HCl и 8 *мл* 2,4-ксиленола (**IV**) (1 час, 40°) получено 1,07 *г* N-2-окси-3,5-диметилбензилуретана (**V**), т. пл. 73° (из циклогексана). Аналогично 1 *г* **II** переведен в **V**, выход 0,98 *г*. 5 *г* **III** встряхивали 15 мин. (~20°) с 50 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* конц. HCl, получено 4,8 *г* $C_2H_5OCONHCH_2OR$ (**VI**) (R = CH_3, **VIa**), т. кип. 88—89°/11 *мм*, 68°/1 *мм*. Аналогично **VIa** получен и из **II**, выход 69,5% $(C_2H_5OCONH)_2CH_2$ в этих условиях не изменяется. 89 *г* **I** и 5 *г* $Ba(OH)_2$ в 320 *мл* 40%-ного CH_2O нагревают 10 мин. (100°), остаток после упаривания 30—35° в вакууме подвергают алкоголизу 1 *л* CH_3OH в присутствии 6 *мл* конц. HCl, выделено 54 *г* $C_2H_5OCONHCH_2OCH_2OR$ (**VII**) (R = CH_3, **VIIa**), т. кип. 52°/ < 10^{-3} *мм*. Алкоголиз C_2H_5OH и *н*-C_3H_7OH приводит к **VII** (R = C_2H_5, **VIIб**), т. кип. 64°/ < 10^{-3} *мм*, и **VII** (R = C_3H_7, **VIIв**), т. кип. 66°/ < 10^{-3} *мм*. Из 40 *г* **II** в аналогичных условиях получен **VIIa**, выход 28 *г*. 10 *г* **VIIa** с 100 *мл* CH_3OH и 2 *мл* конц. HCl (15 мин., ~20°) дает **VIa**, выход 7,2 *г*, т. кип. 90°/11 *мм*, 68°/1 *мм*; с C_2H_5OH при 50° (3 мин.) образует неразделимую смесь **VIa** и **VI** (R = C_2H_5, **VIб**), т. кип. 81—87°/1 *мм*. 10 *г* **VIIб** с 100 *мл* спирта и 2 *мл* конц. HCl (25 мин., 30°) превращают в **VIб**, выход 6,8 *г*, т. кип. 97°/11 *мм*, 78°/1 *мм*. Аналогично 10 *г* **VIIб** (20 мин., 50°) и 8 *г* **VIб** (3 мин., 70°) с *н*-C_3H_7OH переводят в **VI** (R = C_3H_7), выход соответственно 8,8 и 7,6 *г*, т. кип. 88°/1 *мм* и 89°/1,5 *мм*. Действие **IV** на **VIIa**, **VIIб** и **VIIв** в спирте в присутствии HCl (к-ты) (2 часа, 50°) дает N,N'-ди-(2-окси-3,5-диметилбензил)-уретан, т. пл. 151° (из сп.). Алкоголиз 10 *г* **VIIб** 100 *мл* CH_3OH и 2 *мл* конц. HCl (3 мин., 50°) приводит к 7,1 *г* **VIa**, из 10 *г* **VIб** получено 6,5 *г* **VIa**.

XVII. Мочевина и CH_2O (1 : 1) в присутствии щелочи в C_4H_9OH при 80° образуют монометилолмочевину и $(NH_2CONHCH_2)_2O$ (**VIII**) в виде конденсата (К) с т. кип. 242°. Присутствие **VIII** в К доказано алкоголизом CH_3OH + HCl и р-цией с CH_2O в щел. среде с последующей обработкой CH_3OH + HCl. Хроматографией на бумаге с применением смеси C_4H_9OH : спирт : : вода = 39 : 8 : 9 и обработкой спиртово-ацетоновым р-ром (1 : 1) установлено, что К представляет собой смесь 2—5 в-в. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 26871.

А. Грапов

63422. Реакция хлорирования и реакция Рида. Ириэ (塩素化反應とReedの反應。入江喜一), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 7, 66—70 (японск.)

Краткий обзор р-ций хлорирования и сульфохлорирования. Библ. 33 назв.

Г. Крупина

63423. Химия ацетиленовых эфиров. XXIV. Синтез этилтиоацетилена и этилтиоэтинилкарбинолов из 1,2-*бис*-этилтиоэтилена. Волгер, Аренс (The chemistry of acetylenic ethers. XXIV. Preparation of ethylthioacetylene and of ethylthioethynylcarbinols from 1,2-*bis*-ethylthiothylene. Volger H. C., Arens J. F.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, **B60**, № 1, 43—44 (англ.)

Синтезированы $C_2H_5SC{\equiv}CH$ (**I**) и $C_2H_5SC{\equiv}CC(OH)RR'$ (**II**), исходя из $C_2H_5SCH{=}CHSC_2H_5$ (**III**). Взаимодействием **III** и *н*-C_4H_9Li в эфире (см. РЖХим, 1957, 4284) образуются $C_2H_5SC{\equiv}CLi$ (**IV**), C_2H_5SLi и *н*-C_4H_{10}. Реакционную смесь фильтруют, фильтрат (А) гидролизуют, выделяют **I**, выход 47%, т. кип. 90—96°, $n^{20}D$ 1,4779. К А прибавляют RR'CO, получают **II**. Синтезированы **II** (приведены RR', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): CH_3, CH_3, 70 (из ацетона), 98—103/15, 1,4998; H, C_6H_5, 56 (из C_6H_5CHO), 78—83/10^{-3}, 1,5853; RR' = = —$(CH_2)_5$—, 55 (из циклогексанона), 113—116/4, —. Эфир. р-р **IV** получают, используя вместо **III** $C_2H_5OCH{=}{=}CHSC_2H_5$. Сообщение XXIII, РЖХим, 1957, 47840.

Е. Караулова

63424. Изучение синтетических пиретроидов. Часть VIII. Присоединение этилдиазоацетата к метиловому эфиру α,β,δ-триметилсорбиновой кислоты. Иноуэ, Оно (Studies on synthetic pyrethroids. Part VIII. Addition of ethyl diazoacetate to methyl α,β,δ-trimethylsorbate. Inouye Yuzo, Ohno Minoru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 20, № 2, 77—79 (англ.)

При кипячении $CHN_2COOC_2H_5$ с метиловым эфиром α, β, δ-триметилсорбиновой к-ты (**I**) в лигроине в присутствии Cu-порошка и последующем гидролизе спирт. KOH получают (±)-*цис*-3-(1'-метил-2'-карбоксипропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновую к-ту (**II**), т. пл. 164—165°; ди-*п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 115°. Строение **II** подтверждено спектральными данными и образованием *цис*- и *транс*-кароновой к-ты при озонолизе **II** и последующем окислении NaOBr. **I** (т. кип. 68—69°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650) синтезирована де-

гидратацией метилового эфира α,β,δ-триметил-β-окси-$\Delta^{\gamma,\delta}$-гексеновой к-ты (III) над P_2O_5 в C_6H_6. III получена конденсацией окиси мезитила (IV) с CH_3CHBr-$COOCH_3$ в присутствии Zn, т. кип. 66—67°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4540. Аналогичная конденсация IV с $CH_3CHBrCOO$-C_2H_5 приводит к соответствующему этиловому эфиру, т. кип. 77—78°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4493. Нагревание I с р-ром C_2H_5OK приводит к свободной к-те (V), т. кип. 97°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4809; *n*-йодфенациловый эфир, т. пл. 41—42°. При гидрировании V над Pt получают α, β, δ-триметилкапроновую к-ту, т. кип. 127—128°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4365; метиловый эфир, т. кип. 76—78°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4240; амид, т. пл. 126—127°. Приведены УФ-спектр II и кривая ИК-спектра II. Часть VII см. РЖХим, 1957, 48156. Н. Кологривова

63425. Циклопропаны. XXI. 1-ацетил-2-нитро-2,3,3-триметилциклопропан. Смит, Колхейс (Cyclopropanes. XXI. 1-acetyl-2-nitro-2,3,3-trimethylcyclopropane. Smith Lee Irvin, Kohlhase W. L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 7, 816—819 (англ.)

1-ацетил-2-нитро-2,3,3-триметилциклопропан (I) синтезирован конденсацией окиси мезитила (II) с C_2H_5-NO_2, бромированием образующегося 4,4-диметил-5-нитрогексанона-2 (III) и последующей циклизацией 5-бром-4,4-диметил-5-нитрогексанона-2 (IV). Строение I подтверждается отсутствием выделения HCl при взаимодействии I с PCl_5 и конденсацией I только с 1 молем *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ и $C_6H_5CH{=}CHCHO$, приводящей соответственно к 1-*м*-нитроциннамоил-2-нитро-2,3,3-триметилциклопропану (т. пл. 107.5—108° (из сп.-этилацетата)) и 1-(5-фенил-2,4-пентадиеноил)-2-нитро-2,3,3-триметилциклопропану, т. пл. 96,2—97° (из CH_3OH). Выделить индивидуальные соединения из не растворимых в щелочи продуктов, образующихся при действии CH_3ONa на I, не удалось. Однако фракционированной кристаллизацией 2,4-динитрофенилгидразонов (ДФГ) удалось выделить ДФГ с т. пл. 210—212° и ДФГ с т. пл. 152—152,7° (разл.; из CH_3OH), являющийся, по-видимому, ДФГ 1-ацетил-2,3-диметилбутадиена. Из продуктов, растворимых в щелочи, выделено в-во с т. пл. 81—82,2° (после возгонки при 0,15 *мм*), являющееся, по-видимому, 3,5-диметилизооксазолоном. Р-р 225,2 *г* $C_2H_5NO_2$, 294,4 *г* II и 21,93 *г* диэтиламина в 300 *мл* CH_3OH кипятят 183 часа, выход III 20,7%, т. кип. 55,6—57°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4498, d^{25} 1,0443; семикарбазон, т. пл. 165,5—166° (разл.; из водн. CH_3OH). При перегонке продукта конденсации, полученного взаимодействием $C_2H_5NO_2$ с II в присутствии гидрида Ca, имели место взрывы. К р-ру 90,95 *г* Br_2 в 200 *мл* $CHCl_3$ при —50° прибавляют за 15 мин. р-р Na-соли III (из 97,2 *г* III) в CH_3OH, смесь перемешивают 1 час без охлаждения и разбавляют водой, выход IV 100%, т. кип. 94°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4932. Р-р 141,5 *г* IV и 220 *г* CH_3COOK в 800 *мл* абс. CH_3OH выдерживают 10 час. при ~20° и кипятят 8,5 часа, выход I 72,9%, т. кип. 88°/4,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4619, d^{25} 1,0740; семикарбазон, т. пл. 202—203° (разл.; из сп.); ДФГ, т. пл. 163—166° (разл.; из CH_3OH), кристаллизуется с 1 молекулой CH_3OH; пиридиниййодид (получен из I с выходом 73% по ранее описанному методу (King, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 894)), т. пл. 183,5—184° (разл.; из CH_3OH). Приведены УФ- и ИК-спектры I и III. Сообщение XX см. РЖХим, 1957, 44463. Л. Хейфиц

63426. Получение 1,3-диамино-2,4-дифенилциклобутана и родственных ему соединений из α-труксилловой кислоты. Уайт, Данатан (The preparation of 1,3-diamino-2,4-diphenylcyclobutane and related compounds from α-truxillic acid. White Emil H., Dunathan Harmon C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6055—6057 (англ.)

Транс-коричная к-та при димеризации под влиянием солнечного или УФ-света дает исключительно α-труксилловую к-ту (I), выход 29% (при 17-недельном облучении), т. пл. 283—284° (из CH_3COOH); метиловый эфир, т. пл. 176—177°; этиловый эфир, т. пл. 149—150°; амид, т. пл. 273—274°. I превращена по р-ции Курциуса с NaN_3 в *транс, транс*-1,3-диамино-2,4-дифенилциклобутан (II), выход 60%, считая на хлорангидрид I (III). Обычная методика р-ции Курциуса, а также р-ции Гофмана и Шмидта оказались для этой цели непригодными. Строение II подтверждено превращением диацетильного производного II (IV) по р-ции Бишлера — Напиральского в 6*a*,6*b*,12*a*,12*b*-тетрагидро-5,11-диметилциклобутан-(1,2-*c*,3,4-*c'*)-диизохинолин (V), который при нагревании до 185° дает 1-метилизохинолин (VI), выход 80%. I при действии $SOCl_2$ дает III, выход 91%, т. пл. 127,1—127,8° (из бзл.-гексана), который при встряхивании в токе N_2 с NaN_3 в $CHCl_3$ дает вязкое масло (выход 96%); последнее при обработке разб. HCl (1 : 1) дает II, т. кип. 100°/1 *мм*, т. пл. 2—5°; дибензоат, т. пл. 200,5—200,8° (из сп.; в эвакуированном капилляре); дипикрат, т. пл. 210—211° (из сп.; в эвакуированном капилляре). II и его соли легко окисляются на воздухе. 0,95 *г* IV перемешивают 10 мин. при 160° в тетралине с 7,4 *г* P_2O_5, после охлаждения добавляют 7,4 *г* P_2O_5 и смесь нагревают при 160° еще 30 мин., выход V 77%. При нагревании V при 185°/60 *мм* образуется VI, т. пл. 10—12°; пикрат, т. пл. 225—226°. Приведены УФ-спектры V и VI. Н. К.

63427. Каталитическое гидрирование 1-винилэтинилциклопентанола-1. Борода (Каталітичне гідрування 1-вінілацетиленіл-циклопентан-1-ол'у. Борода Т. А.), Наук. зап. Львівськ. держ. пед. ін-та, 1956, 5, 17—35 (укр.)

Показано, что каталитич. гидрирование 1-винилэтинилциклопентанола-1 (I) над Pt-чернью (Pt) и коллоидным Pd, осажденным на гуммиарабике (Pd), в эфире при обычных давлении и т-ре протекает аналогично гидрированию метилэтилвинилацетиленилкарбинола (Залькинд Ю. С., Худекова Н. Д., Ж. общ. химии, 1940, 10, 521). При гидрировании I над Pt константа скорости р-ции (*K*), вычисленная из ур-ния первого порядка, вначале немного возрастала (до присоединения ~ 1 моля H_2), затем оставалась постоянной до поглощения 90—95% H_2 и, наконец, снова увеличивалась, причем всего присоединялось несколько больше 3 молей H_2; в результате получен 1-бутилциклопентанол-1, т. кип. 194—195°/754,4 *мм*, $n^{21,1}$ *D* 1,45447, $d_4^{21,2}$ 0,8971. При гидрировании I над Pd значение *K* увеличивалось до поглощения 65—70% H_2 (~ 2 моля), а затем постепенно медленно понижалось, причем полностью присоединить 3 моля H_2 не удавалось. Кинетич. сравнение показало, что в присутствии Pt последние 2 атома H_2 присоединяются к I за время в 3 раза большее, чем первые 4 атома, а в присутствии Pd — в 9—10 раз большее. Для выяснения порядка присоединения H_2 к непредельным связям гидрирование над Pd было прервано после поглощения 1 моля H_2. Оказалось, что вначале гидрируется тройная связь и получается 1-бутадиен-1',3'-илциклопентанол-1 (выход 96,52%, т. кип. 73—75°/5 *мм*), охарактеризованный в виде аддукта с малеиновым ангидридом — ангидрида 1-(1-оксициклопентил)-циклогексен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты, т. пл. 127°. Если прервать гидрирование после присоединения 2 молей H_2, то образуется жидкая смесь в-в (т. кип. 78°/9 *мм*), содержащая в основном 1-бутен-1'-илциклопентанол-1, меньшее кол-во 1-бутен-3'-илциклопентанола-1 и, вероятно, совсем немного 1-бутен-2'-илциклопентанола-1, что установлено окислением щел. р-ром $KMnO_4$, при котором выделены HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH и соответствующие циклич. оксикислоты, разделенные через Ag-соли. К р-ру C_2H_5MgBr (из 12 *г* Mg и 55 *г* C_2H_5Br) в эфире при охлаждении за 5—5,5 часа прибавляют 45 *г* винилаце-

тилена, а затем за 4—5 час. эфирн. р-р 40 *г* циклопентанона, оставляют на 10—20 час. и получают I, выход 38—46%, т. кип. 85—86°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,50191, d_4^{20} 0,9715.

В. Андреев

63428. О метилировании α-(3,3-диметил-2,5-дикетоциклопентил)-изомасляной кислоты и ее метилового эфира. Эскола (Über Methylierung von α-(3,3-dimethyl-2,5-dioxocyclopentyl)-isobuttersäure und deren Methylester. Eskola Salli), Suomen kem., 1957, 30, № 2, B24—B29 (финск.)

Обработкой α-(3,3-диметил-2,5-дикетоциклопентил)-изомасляной к-ты (I) CH_3OH в присутствии H_2SO_4 получены метиловый эфир I (II) (т. пл. 170—171°) и метиловый эфир α-(3,3-диметил-2-кето-5-метоксициклопентен-5-ил)-изомасляной к-ты в смеси с метиловым эфиром α-(3,3-диметил-2-метокси-5-кетоциклопентен-1-ил)-изомасляной к-ты (III — смесь), т. пл. 47° (из петр. эфира). Установлено, что при увеличении времени обработки I выход II уменьшается с 74 (7 час.) до 22% (84 часа), а выход III увеличивается соответственно с 14 до 58%. Кипячение II с рассчитанным кол-вом CH_3J и CH_3ONa в р-ре ксилола в присутствии безводн. CH_3COOK (6 дней) приводит к III и метиловому эфиру α-(1,3,3-триметил-2,5-дикетоциклопентил)-изомасляной к-ты (IV) (выход 53%, т. кип. 134—135°/9 *мм*, т. пл. 37° (из CH_3OH)), который 5-час. кипячением с 10%-ной HCl переведен в соответствующую к-ту (V), т. пл. 127° (из петр. эф.). Нагреванием IV (30 мин. до 100° и 10 мин. при 100°) или V (30 мин. до 100° и 13 мин. при 100°) с конц. H_2SO_4 получен дилактон α,α,β,β′,β′-пентаметил-γ-кетопимелиновой к-ты (VI), т. пл. 117° (из $(CH_3CO)_2O$ или водн. C_2H_5OH). Приведены УФ-спектры III, VI и ИК-спектр VI.

С. Кустова

63429. 1,2- и 1,4-дибромиды из циклопентадиена. Янг, Холл, Уинстейн (1,2- and 1,4-dibromides from cyclopentadiene. Young W. G., Hall H. K., Jr, Winstein S.), J. Amer. Chem., Soc., 1956, 78, № 17, 4338—4344 (англ.)

Из циклопентадиена (I) получены *цис*-(II), *транс*-(III) 3,5-дибромциклопентены-, *транс*-3,4-дибромциклопентен (IV) и доказано их строение и конфигурация. Присоединение 1 моля Br_2 к I в петр. эфире при 25—35° или в $CHCl_3$ при —35° приводит к II (выходы соответственно 19,5% и 34,3%, т. пл. 45° (из петр. эф.)), конфигурация которого устанавливается его дипольным моментом (μ 3,40 *D*). Медленная перегонка II (88,6 *г* за 5 час.) при 2 *мм* с наполненной стеклянными спиралями колонкой приводит к IV (выход 25,3%, т. кип. 56°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5737, т. пл. 15° (из петр. эф.)), строение которого вытекает из окисления $KMnO_4$ в *транс*-3,4-дибромциклопентандиол-1,2 (V) (выход 68,5%, т. пл. 86—87°; *бис*-*п*-нитробензоат (приготовлен в присутствии 2,6-лутидина), т. пл. 165—165,5° (из абс. сп.); ацетонат, выход 50,0%, т. пл. 48,0—49,7° (из петр. эф.)), а конфигурация — из дипольного момента (μ 1,37 *D*). При обработке водн. р-ром NaOH V дает 1,2-оксидо-3-бромциклопентанол-5, выход 66,8%, т. кип. 136°/3 *мм*, т. пл. 64—65,4° (из хлф.-петр. эф.); фенилуретан, т. пл. 142,5—143,5°. Попытка дальнейшего окисления V не дала индивидуальных в-в. При фракционировании неочищ. продукта бромирования I в $CHCl_3$ получен III (т. кип. 53—54°/2 *мм*), выделить который в индивидуальном состоянии не удается. Присутствие III в отдельных фракциях устанавливается окислением $KMnO_4$, приводящим к *транс*-3,5-дибромциклопентандиолу-1,2 (VI), т. пл. 74,8—76,8°; *бис*-*п*-нитробензоат (приготовлен в присутствии 2,6-лутидина), т. пл. 145,2—147°; ацетонат (получен в присутствии конц. H_2SO_4), выход 83,3%, т. пл. 72,5—73,5°. Окисление II $KMnO_4$ в присутствии $MgSO_4$ при —30° в спиртово-хлороформенном р-ре приводит к *цис*-3,5-дибромциклопентандиолу-1,2 (VII), выход 68,4%, т. пл. 75° (из CH_2Cl_2-петр. эф.); *бис*-*п*-нитробензоат (приготовлен в присутствии 2,6-лутидина), т. пл. 158,9° (из абс. сп.); ацетонат, выход 83,8%, т. пл. 27,2° (из петр. эф.). При окислении VII хромовой к-той образуется *мезо*-α,α′-дибромглутаровая к-та, а при обработке VII водн. р-ром NaOH получают 1,5-оксидо-3-бромциклопентанол-2, выход 74,2%, т. кип. 108°/3 *мм*, т. пл. 53,2—53,7° (из хлф.-петр. эф.); *п*-нитробензоат, т. пл. 120,5—121,5°. Способность давать ацетонаты доказывает *цис*-конфигурацию OH-групп в V, VI и VII, а образование этими в-вами окисей (а не кетонов) при действии щелочи — присутствие в них *транс*-бромгидринных группировок. Вицинальное расположение Br-атомов в IV установлено дебромированием V Zn-пылью в спирте, приведшим к *цис*-циклопентендиолу-3,4 (VIII) (выход 47,1%, т. кип. 84°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4958; *бис*-*п*-нитробензоат, т. пл. 114,6—115°; монофенилуретан, т. пл. 123,0—123,4°; ацетонат, т. кип. 148°, $n^{25}D$ 1,4453), строение которого доказано встречным синтезом при окислении I $Pb(CH_3COO)_4$ в р-ре C_6H_6-$(CH_3CO)_2O$ при 70°, выход 31,1%. Взаимодействие IV с $(CH_3)_2NH$ (в C_6H_6, 2 дня) аналогично II и III (Cope A. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1199) приводит к *транс*-3,4-бисдиметиламиноциклопентену, выход 67,2%, т. кип. 72°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4679; пикрат, т. пл. 182,0—184,0°. Обсуждены возможные механизмы этой р-ции. Для образования II предлагаются два вероятных механизма: промежуточное возникновение ионной пары Br^--бромистый карбоний или прямое 1,4-присоединение. Кинетич. изучение показало, что скорость сольволиза II и III в 80%-ном спирте при 25° примерно одинакова и в 3 раза превышает скорость сольволиза IV. Скорость взаимодействия II с NaJ в абс. этилацетате весьма велика и несколько превышает скорость р-ции IV. Авторы полагают, что установление правильных конфигураций II—IV заставит пересмотреть ряд прежних работ.

В. Андреев

63430. Алкилирование циклопарафинов. Мамедалиев Ю. Г., Мамедова З. А., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6, 1063—1066

Изучено алкилирование циклопентана (I), циклогексана (II), метилциклогексана (III), этилциклогексана (IV), изопропилциклогексана (V) и *трет*-бутилциклогексана (VI) пропиленпропановой фракцией газов пиролиза с содержанием 75,5 вес.% пропилена (VII), а также VII и бутиленом в присутствии 98%-ной H_2SO_4 при 0—60° (скорость подачи олефина (VIII) 3.8—4 *л/час*, соотношение циклан/VIII 1 : 1) на описанной ранее установке (РЖХим, 1953, 310). Алкилирование I, II и VI в изученных условиях не идет, а при алкилировании III—V образуется смесь из 50—60% непрореагировавшего углеводорода, 20—30% продуктов моноалкилирования (ПМА) и ~14% полиалкилцикланов. Оптимальная т-ра р-ции 30—35°. Таким образом синтезированы: этилизопропилциклогексан (т. кип. 190—194°, $n^{20}D$ 1,4430, d_4^{20} 0,8035), этил-*втор*-бутилциклогексан (т. кип. 206—209°, $n^{20}D$ 1,4450, d_4^{20} 0,8059), метил-*втор*-бутилциклогексан (т. кип. 184—190°, $n^{20}D$ 1,4405, d_4^{20} 0,7968), изопропил-*втор*-бутилциклогексан (т. кип. 212—217°, $n^{20}D$ 1,4459, d_4^{20} 0,8088). Основная часть ПМА (75—80%) состоит из пара-изомеров, что установлено превращением ПМА дегидрированием над Pt при 300—310° в соответствующие ароматич. углеводороды и окислением последних щел. $KMnO_4$ до соответствующих фталевых к-т. Способность III—V к алкилированию авторы объясняют нуклеофильностью алкильных групп, а отсутствие этой способности у VI — колич. характеристикой нуклеофильности CH_3-, C_2H_5-, $(CH_3)_2CH$-, $(CH_3)_3C$-группы, а также пространственными факторами.

Л. Хейфиц

63431. 1,1-дигалоидциклогексаны. Катбертсон, Масгрейв (1,1-dihalocyclohexanes. Cuthbert-

son F., Musgrave W. K. R.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 2, 99—104 (англ.)

Взаимодействие 1-хлорциклогексена (I) с HF приводит к смеси 1,1-дифторциклогексана (II), 1,1-дихлорциклогексана (III) и 1-хлор-1-фторциклогексана (IV). Разделение смеси осуществлялось газожидкостным хроматографированием на спец. колонке (приведено подробное описание). Соотношение компонентов смеси меняется в зависимости от условий проведения р-ции. Из 50 *г* I получают: с избытком HF без катализатора 5,9 *г* II (т. кип. 100,5°, $n^{20}D$ 1,3906), 2,7 *г* IV (т. кип. 138,2°, $n^{20}D$ 1,4382) и 8,9 *г* III (т. кип. 168°, $n^{20}D$ 1,4802); без катализатора с рассчитанным кол-вом HF — 6,6 *г* II, 13,3 *г* IV и 18 *г* III; с HF в присутствии $SnCl_2$ — 5,5 *г* II, 11,3 *г* IV и 19,4 *г* III; с HF в присутствии $AlCl_3$ — 1,9 *г* II, 18,7 *г* IV и 17,8 *г* III, а с BF_3 — 8,9 *г* II и весьма незначительное кол-во IV. Присоединение HCl к I в присутствии $SnCl_2$, $AlCl_3$ или BF_3 приводит к III, который легко гидролизуется H_2SO_4 с выходом 57% в циклогексанон. II устойчив к щел. и кислотному гидролизу, а IV гидролизуется на 45% как в кислой, так и в щел. среде. II, III и IV не гидрируются в присутствии Pd/C. Н. Кологривова

63432. Сравнительное изучение Na- и MgBr-енолятов 1-ацетилбициклогексила-1,1′. Шарпантье-Мориз (Étude comparative des énolates bromomagnésien et sodique de la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthyl cétone. Charpentier-Morize Micheline), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 10, 1380—1383 (франц.)

1-ацетилбициклогексил-1,1′ (I), который вследствие пространственных затруднений не дает аминоалкильных производных, не алкилируется в присутствии *трет*-$C_5H_{11}ONa$ и не конденсируется с альдегидами, может вступать в эти р-ции, если их проводить с Na-енолятом I (II) в толуоле или MgBr-енолятом I (III) в эфире. В отличие от III, р-ция с II протекает по S_N 2 механизму. III с $C_2H_5OCH_2N(C_2H_5)_2$ (IV) дает 1-(β-диэтиламинопропионил)-бициклогексил-1,1′ (V) (выход 75%), а с $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2Cl$ (VI) образует небольшое кол-во 1-(γ-диэтиламинобутирил)-бициклогексила-1,1′ (VII), т. кип. 130—133°/2 *мм*. III с $(CH_3)_2CHCH_2Br$ (VIII) не реагирует, а с CH_3CHO образует смесь 1-кротоноилбициклогексила-1,1′ (т. пл. 44—46°) и 1-(β-оксибутирил)-бициклогексила-1,1′ (IX — смесь), выход 60%. II (получен из I и $NaNH_2$) с HCHO и $(C_2H_5)_2NH$ в $HCON(CH_3)_2$ образует V, а с VI (кипячение 8 час.) дает VII, выход 40%; кипячение II с 2 молями VIII (15 суток) приводит к 1-(γ-метилвалероил)-бициклогексилу-1,1′ (выход 50%, т. кип. 185—188°/2 *мм*), который при окислении HNO_3 дает бициклогексил-1,1′-карбоновую-1 к-ту. II не реагирует с IV, а с CH_3CHO образует IX, выход 10%. В. Дашунин

63433. Упрощенный метод получения 4-бензоилоксициклогексанола. Денди, Тейлор (A simplified preparation of 4-benzoyloxycyclohexanol. Dendy D. A. V., Taylor D. A. H.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1922 (англ.)

Предложен упрощенный метод получения 4-бензоилоксициклогексанола (I) нагреванием этилбензоата с хинитом (II) или дибензоата II с C_2H_5OH в присутствии C_2H_5ONa, выход I 50—60%, т. кип. 180°/0,2 *мм*. Л. Хейфиц

63434. Получение 2,2-диметил- и 2,2,6-триметилциклогексанона. Кинг, Кинг, Топлисс (The preparation of 2:2-dimethyl- and 2:2:6-trimethylcyclohexanone. King F. E., King T. J., Topliss J. G.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 919—920 (англ.)

2,2-диметилциклогексанон (I) синтезирован метилированием 2-метилциклогексанона (II), а 2,2,6-триметилциклогексанон (III) — метилированием 6-оксиметилен-2,2-диметилциклогексанона (IV) с последующим омылением образующегося при этом 6-формил-2,2,6-триметилциклогексанона (V). К перемешиваемой суспензии 49 *г* $NaNH_2$ в 400 *мл* C_6H_6 прибавляют за 30 мин. 140 *г* II, кипятят 3 часа, прибавляют при 0° за 1,5 часа 213 *г* CH_3J, кипятят 2 часа и получают смесь I и 2,6-диметилциклогексанона, выход смеси 72,5%. Из образовавшейся смеси по ранее описанному методу (Johnson, Posvic, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1361) получают IV, выход 60—70%, т. кип. 102—103°/25 *мм*. Р-р IV в щелочи перегоняют с паром и из дистиллата получают I, выход 44%, считая на II, т. кип. 170—171°/765 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4492; семикарбазон (СК), т. пл. 199—200°; оксим, т. пл. 92—93°. 36,7 *г* IV, 68 *г* CH_3J и 66 *г* K_2CO_3 в 250 *мл* сухого ацетона кипятят 36 час., прибавляют эфир, отфильтровывают KJ, прибавляют 50 *мл* 2 н. HCl, оставляют на 6 час. при ~ 20°, оставляют на несколько часов над безводн. K_2CO_3, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт обрабатывают 2 н. NaOH, остаток после отгонки эфира оставляют на 15 час. при ~ 20° со смесью 10 *мл* 2 н. HCl и 50 *мл* CH_3OH, разбавляют водой и экстрагируют V эфиром. Кипячение (1 час) V с 15%-ным водн. NaOH приводит к III, выход 22,3%, считая на II, т. кип. 179—180°/763 *мм*, $n^{17}D$ 1,4508; СК, т. пл. 207—209° (из сп.); оксим, т. пл. 102,5—103,5° (из водн. сп.). Л. Хейфиц

63435. Кальциферол и родственные ему вещества. Часть II. Синтез *транс*-1-(2′-метиленциклогексилиден)-2-циклогексилиденэтана. Литго, Триппетт, Уоткинс (Calciferol and its relatives. Part II. An alternative synthesis of *trans*-1,2′-cyclohexylidene-ethylidene-2-methylenecyclohexane. Lythgoe B., Trippett S., Watkins J. C.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4060—4065 (англ.)

Изучена возможность превращения 1-(2′-метиленциклогексил)-1-окси-2-циклогексилиденэтана (I), 1-(2′-диметиламинометилциклогексен-1′-ил) -2-циклогексилиденэтана (II) и 1-(5′-окси-2′-диметиламинометилциклогексен-1′-ил)-2-циклогексилиденэтана (III) (побочный продукт синтеза II) в *транс*-1-(2′-метиленциклогексилиден)-2-циклогексилиденэтан (IV), который является частью молекулы кальциферола (V). Установлено, что только четвертичное аммониевое основание (ЧАО) II дает при нагревании IV; ЧАО I при дегидратации с P_2O_5 переходит в 1-(2′-метиленциклогексил)-2-(циклогексен-1′-ил)-этилен (VI), а ЧАО III при 130—140°/0,5 *мм* разлагается с образованием двух в-в. Одно из этих в-в, по мнению авторов, является 5-оксипроизводным IV (VII), а второе — 1-(6′-метилен-3′- оксициклогексен-1′-ил)-2-циклогексилиденэтаном (VIII), так как при окислении MnO_2 дает 1-(6′-метиленциклогексен- 1′-он- 3′-ил)- 2-циклогексилиденэтан (IX) (т. кип. 110—130° (в бане)/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 203—204° (из сп.)), аналогичный продукту окисления V по методу Оппенауэра. II и III синтезируют по схеме: *м*-броманизол (X) → 2-бром-4-метоксибензилхлорид → (XI) → 2-бром-4-метокси-N,N-диметилбензиламин (XII) → 1-(2′-диметиламинометил-5′-метоксифенил)-2-циклогексилиденэтан (XIII) → → 1-(2′-диметиламинометилциклогексен-1′-он-5′-ил)-2-циклогексилиденэтан (XIV) → II и III. I синтезируют из 1-цианоциклогексена (XV), который кипячением 72 часа с конц. H_2SO_4 и C_2H_5OH переводят в этиловый эфир циклогексен-1-карбоновой к-ты (XVI) (выход 57 *г* из 57 *г* XV, т. кип. 104—111°/25 *мм*). Последний восстанавливают $LiAlH_4$ в 1-оксиметилциклогексен (XVII) (выход 34 *г* из 57 *г* XVI, т. кип. 96°/18 *мм*; фенилуретан, т. пл. 96°), который обработкой PBr_3 в петр. эфире (1 час при —12° и 24 часа при ~ 20°) переводят в 1-бромметилциклогексен (XVIII) (выход 9 *г* из 10 *г* XVII, т. кип. 86—87°/17 *мм*). Для получения I Mg-органич. соединение XVIII кипятят 0,5 часа с циклогексилиденацетальдегидом и хроматографируют

на Al_2O_3, инактивированной 5% воды, выход 1,67 *г* из 6,9 *г* **XVIII**; α-нафтилуретан, т. пл. 98—100° (из петр. эф.). 1-(циклогексен-1′-он-5′-ил)-2-циклогексилиденэтан (**XIX**), отличающийся от **XIV** отсутствием 2-диметиламинометильной группы, синтезирован следующим образом: кипячением 2 часа смеси Mg-органич. соединения **X** с 2-циклогексилиденэтилбромидом (**XX**) получают 1-(3′-метоксифенил)-2-циклогексилиденэтан (**XXI**) (т. кип. 114—118°/0,4 *мм*), который восстановлением 4 часа Na в спирте, эфире и жидком NH_3 и последующим гидролизом спирт. р-ром 3 н. H_2SO_4 (15 мин. при ~ 20°) переводят в **XIX**, выход 2 *г* из 7,8 *г* **XXI**, т. кип. 104—106°/0,2 *мм*. Нагреванием **XIX** с 3 н. H_2SO_4 в атмосфере N_2 (1 час) получен 1-(циклогексен-1′-он-3′-ил)-2-циклогексилиденэтан (**XXII**) (семикарбазон, т. пл. 170—171° (из сп.)), а кипячением 24 часа **XIX** с 3 н. H_2SO_4 в атмосфере N_2 — 1-(циклогексен-1′-он-3′-ил)-2-циклогексилэтилен (**XXIII**), т. кип. 160° (в бане)/0,2 *мм*; семикарбазон, т. пл. 203° (из сп.). Образование **XXII** и **XXIII** подтверждает данные УФ-спектра о строении **XIX**. Смесь 72 *г* **X** и 60 *г* 40%-ного формалина насыщают 4 часа при 40° HCl, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **XI** (выход 52 *г*, т. кип. 107°/1 *мм*) и 5-бром-2,4-ди-(хлорметил)-анизол, выход 10 *г*, т. кип. 130—135°/1 *мм*, т. пл. 79° (из петр. эф.). Смесь 21,4 *г* **XI**, 27 *мл* 25%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ и 180 *мл* спирта кипятят 1,5 часа, отгоняют спирт, встряхивают с эфиром и 3 н. H_2SO_4 и из кислотной вытяжки выделяют **XII**, выход 13 *г*, т. кип. 88°/0,5 *мм*; пикрат, т. пл. 135—138° (из сп.). К р-ру C_2H_5MgBr (из 5,9 *г* Mg и 1 *г* C_2H_5Br) в атмосфере N_2 прибавляют смесь 30 *г* **XII**, 12,4 *г* C_2H_5Br и 150 *мл* эфира, кипятят 1 час, приливают р-р 49 *г* **XX** в 50 *мл* эфира, кипятят 2 часа, экстрагируют эфиром, отгоняют р-ритель и обработкой 3 н. H_2SO_4 извлекают **XIII**, выход 13 *г*, т. кип. 137—144°/0,3 *мм*; йодметилат, т. пл. 194° (разл.; из сп.-эф.). Р-р 3,56 *г* **XIII** в 14,5 *мл* спирта и 12 *мл* эфира прибавляют за 4 часа к смеси 150 *мл* жидкого NH_3 и 5,5 *г* Na, выдерживают 4 часа. Выделившееся в-во обрабатывают 0,28 н. H_2SO_4 и, не выделяя **XIV**, кипятят 1 час с $LiAlH_4$, хроматографируют из р-ра в петр. эфире на Al_2O_3, инактивированной 5% воды, и вымыванием петр. эфиром выделяют **II** (йодметилат, т. пл. 230—255° (разл.; из сп.-эф.)), а вымыванием C_6H_6 с 1% CH_3OH — **III**, выход 1,25 *г*. Смесь 36 *мг* йодметилата **II**, 1 *мл* водн. CH_3OH и 46,5 *мг* Ag_2O встряхивают 0,5 часа, нагревают при 110°/0,5 *мм* и получают **IV**. Приведены УФ-спектры **II**, **IV**, **VI**, **VII—IX**, **XXII**, **XXIII** и ИК-спектры **I** и **VIII**. Часть I см. РЖХим, 1956, 58187.

С. Кустова

63436. 3-нафтилтрополоны. Кикути (3-ナフチルトロポロンについて．菊地勝夫)，日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1439—1442 (японск.)

Действием α-(**I**) или β-нафтилмагнийбромида на метиловый эфир трополона (**II**) получены 2-α-(**III**) и 2-β-нафтилтропон (**IV**). **III** и **IV** превращены действием NH_2OH и NH_3 в соответствующие 2-амино-7-(α-нафтил)-(**V**) и 2-амино-7-(β-нафтил)-тропон (**VI**); щел. гидролиз **V** и **VI** дал 3-α-нафтилтрополон (**VII**) и 3-β-нафтилтрополон (**VIII**). К **I** (из 11,4 *г* α-бромнафталина, 1,6 *г* Mg и 22 *мл* эф.) добавляют при охлаждении 3 *г* **II** в 10 *мл* сухого C_6H_6, перемешивают 1 час, разлагают 2 н. H_2SO_4, через сухой органич. слой пропускают HCl (газ), осадок обрабатывают р-ром CH_3COONa, извлекают C_6H_6, остаток после удаления р-рителя обрабатывают спирт. р-ром пикриновой к-ты, пикрат разлагают р-ром соды, получают 1,3 *г* **III**, т. пл. 112,5—114° (из бзл.); пикрат, т. пл. 136—138°; оксим, т. пл. 225—227° (из пиридина-сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155,5—156,5° (из *н*-бутанола). 100 *мг* **III** и 60 *мг* $NH_2OH \cdot HCl$ нагревают с 4 *мл* насыщ. спирт. NH_3 6 час. при 100°, на другой день получают 60 *мг* **V**, т. пл. 218—220° (из пиридина-сп.); ацетильное производное (**V**, CH_3COCl, пиридин), т. пл. 223—224° (из бзл.). 490 *мг* **V**, 560 *мг* KOH, 3 *мл* спирта и 1 *мл* воды кипятят 8 час., получают 480 *мг* **VII**, т. пл. 147—148° (из бзл.-петр. эф.). Нитрозирование **VII** (лед. CH_3COOH, $NaNO_2$) дало нитрозопроизводное, т. разл. 207° (из сп.); действие $C_6H_5N_2Cl$ привело к фенилазопроизводному, т .пл. 190—191° (из бзл.); нитрование (лед. CH_3COOH-конц. HNO_3) дало нитропроизводное, т. пл. 184—186° (из бзл.); бромирование (в CH_3COONa-сп.) дало дибромид, т. пл. 154,5—155,5° (из сп.). Аналогично вышеописанному получены из 2,5 *г* **II** — 1,46 *г* **IV**, т. пл. 135—136° (из бзл.); цикрат, т. пл. 118—119,5°; из 200 *мг* **IV** — 150 *мг* **VI**, т. пл. 155—156° (из сп.); **VIII**, т. пл. 161—162°; мононитропроизводное, т. пл. 193—194°; дибромид, т. пл. 146—147°. Приведены УФ-спектры **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII**.

Л. Яновская

63437. Макроциклы. XIII. Синтез и свойства 1,7-циклододекадиина и родственных ему соединений. Крам, Аллингер (Macro rings. XIII. Synthesis and properties of 1,7-cyclododecadiyne and related compounds. Cram Donald J., Allinger Norman L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2518—2524 (англ.)

С целью исследования возможности внутримолекулярной циклодимеризации циклодиинов синтезирован циклододекадиин-1,7 (**I**) и сделана попытка синтеза циклодекадиина-1,5. $NaC{\equiv}CNa$ с $Cl(CH_2)_4Br$ превращен с выходом 70% в 1,10-дихлордецин-5, из которого действием KCN получен 1,10-дициандецин-5, выход 83%, т. кип. 177—179°/2,5 *мм*, после омыления и последующей этерификации дающий диметиловый эфир додецин-6-дикарбоновой к-ты (**II**), выход 91%, т. кип. 158—160/4,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4583. Кипячением 3,5 часа с суспензией металлич. Na в толуоле **II** превращен в 7-окси-8-кетоциклододецин (**III**), выход 73%, т. пл. 95,6—96,7°, что является первым примером удачной ацилоиновой циклизации эфира, содержащего ацетиленовую связь. Строение **III** подтверждено гидрированием (над Pd в CH_3OH) тройной связи до 2-оксициклододеканона, выход 86%, т. пл. 76,5—77% (из гексана); оксим, т. пл. 128,8—129,9°. Окисляя **III** в CH_3COOH действием Bi_2O_3, выделяют 59% 7,8-дикетоциклододецина (**IV**), т. пл. 86,3—87,4° (из сп.); хиноксалиновое производное, т. пл. 84,6—85,4° (из сп.). Дигидразон **IV**, т. пл. 155—159° (из бзл.), окисляют желтой HgO в абс. C_6H_6 и хроматографией на Al_2O_3 выделяют **I**, выход 14%, т. пл. 36,4—37,3° (из CH_3OH), $n^{25}D$ 1,5070, и бицикло-(6,4,0)-додекадиен-1,7 (**V**), выход 7,5%, т. пл. 27,1—28,0° (из сп.), $n^{25}D$ 1,5205. Гидрирование **I** над PtO_2 в CH_3COOH с получением циклододекана, частичное восстановление над $Pd/BaSO_4$ (отравленном хинолином) до 1,7-*цис*-*цис*-циклододекадиена (**VI**), $n^{25}D$ 1,4971 (при озонолизе дающего адипиновую к-ту), а также УФ- и ИК-спектры **I** указывают на отсутствие циклодимеризации. Строение **V** показано следующим образом: озонолиз **V** приводит к адипиновой к-те, гидрирование над Pd/C в CH_3OH — к образованию бицикло-(6,4,0)-додецена-1 (**VII**), $n^{25}D$ 1,5021, восстановление над PtO_2 в CH_3COOH — к поглощению 2 молей H_2 и образованию бицикло-(6,4,0)-додекана (**VIII**), $n^{25}D$ 1,4885. Дегидрирование **V** (Pd/C, 1 час, 240—320°) приводит к бензоциклооктану, который при гидрировании над Pt образует **VIII**. Для синтеза **II** действием $NaC{\equiv}CNa$ на $Cl(CH_2)_3Br$ получен 1,8-дихлороктин-4, выход 36%, т. кип. 92—95°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4838, который при цианировании (кипячение 48 час.) дает 1,8-дицианоктин-4, выход 68%, т. кип. 157—159°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4719. Омыление последнего приводит к децин-5-дикарбоновой к-те (**IX**), выход 97%, т. пл. 109,2—110,1° (из бзл.), строение которой подтверждено окис-

лением конц. HNO_3 до 5,6-дикетодекандикарбоновой к-ты (X), выход 23%, т. пл. 133,5—135,5° (из бзл.-ацетона). Этерификацией IX получен диметиловый эфир (XI), выход 92%, т. кип. 133—134°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4564, ацилоиновая циклизация которого не привела к успеху, что связано, по-видимому, с пространственными затруднениями. Этой циклизации легко подвергается, диметиловый эфир *цис*-децен-5-дикарбоновой к-ты, т. кип. 122—123°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4494, полученный восстановлением XI над $Pd/BaSO_4$ с примесью хинолина. Таким путем синтезирован 6-окси-7-кето-*цис*-циклодецен (XII), выход 78%, т. кип. 106—108°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5031, т. пл. 45,6—46,5° (из пентана); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 277—279° (из сп.-диоксана). Строение XII доказано восстановлением $LiAlH_4$ до *мезо*-1,2-диокси-*цис*-циклодецена-6, т. пл. 164,1—164,7° (из гексана-этилацетата), гидрирование которого над Pd в CH_3OH приводит к *мезо*-1,2-диоксициклодекану. XII при окислении Bi_2O_3, подобно III, дает 6,7-дикето-*цис*-циклодецен (XIII), выход 56%, т. кип. 91—93°/5,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4960; хиноксалиновое производное, т. пл. 127,6—128,3° (из сп.). XIII через дигидразон как IV превращают в *цис*-циклодеценина-6 (XIV), т. кип. 100° (баня)/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5078. Исчерпывающее гидрирование последнего над PtO_2 приводит к образованию циклодекана, а восстановление над $Pd/BaSO_4$, отравленным хинолином,— к образованию *цис*-*цис*-циклодекадиена-1,6, т. пл. 21—22,8°, $n^{25}D$ 1,4972. Данные гидрирования, а также УФ- и ИК-спектры свидетельствуют, что и у XIV внутримолекулярная циклодимеризация отсутствует. УФ- и ИК-спектры приведены также для IV—VIII, X и XIII. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 74758. З. Тодрес-Селектор

63438. Исследования в ряду бицикло-(2,2,2)-октана. Сообщение I. Синтез бицикло-(2,2,2)-октадиена-2,5 путем *цис*-отщепления. Гроб, Кни, Ганьё (Untersuchungen in der Bicyclo-[2,2,2]-octan-Reihe. 1. Mitteilung. Synthese von Bicyclo-[2,2,2]-octadien-(2,5) durch *cis*-Eliminierung. Grob C. A., Kny H., Gagneux A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 130—140 (нем.; рез. англ.)

Бицикло-(2,2,2)-октадиен-2,5 (I) получен тремя методами: а) действием C_6H_5Li на хлорметилат 2-диметиламинобицикло-(2,2,2)-октена-5 (II); б) расщеплением четвертичного аммониевого основания, полученного из йодметилата 2-диметиламинобицикло-(2,2,2)-октена-5 (III), и в) термич. разложением N-окиси 2-диметиламинобицикло-(2,2,2)-октена-5 (IV). По методу а I образуется в результате *цис*-отщепления от промежуточного илида (V). Строение I подтверждено ИК-спектрами, спектрами ядерного магнитного резонанса, а также гидрированием над Pt (из PtO_2), приводящим к бицикло-(2,2,2)-октану (т. пл. 171—173°), и термич. разложением при 200°, в результате которого образуются этилен и C_6H_6. Бромирование I приводит к некристаллизующемуся дибромиду и тетрабромиду, т. пл. 215°. Для получения II, III и IV 3-хлорциклогексен (VI) превращают в 1,3-циклогексадиен (VII), который с нитроэтиленом дает 2-нитробицикло-(2,2,2)-октен-5 (VIII). Восстановление VIII приводит к 2-аминобицикло-(2,2,2)-октену-5 (IX). При метилировании IX образуется III, который при действии AgCl переходит в II. IX при обработке HCOOH и $(CH_3CO)_2O$ дает 2-формиламинобицикло-(2,2,2)-октен-5 (X), который восстанавливают $LiAlH_4$ в 2-метиламинобицикло-(2,2,2)-октен-5 (XI). Формильное производное XI при восстановлении $LiAlH_4$ дает 2-диметиламинобицикло-(2,2,2)-октен-5 (XII), который получают также при взаимодействии IX или XI с HCOOH и CH_2O. XII при обработке H_2O_2 и Pt-чернью дает IV, а при действии CH_3J дает III. IX получают также, исходя из *эндо*-2-карбэтоксибицикло-(2,2,2)-октена-5 (XIII), который превращают в 2-карбоксибицикло-(2,2,2)-октен-5 (XIV). XIV через хлорангидрид (XV) и азид (XVI) переводят в изоцианат (XVII), из которого получают метиловый эфир N-(Δ^5-бицикло-(2,2,2)-октенил-2)-карбаминовой к-ты (XVIII). XVIII с помощью фталевого ангидрида превращают в IX. Восстановление XVIII $LiAlH_4$ приводит к XI, выход 96%. К 500 *г* кипящего циклогексена прибавляют 2 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ и 82 *г* бутилгипохлорита, выход VI 77%, т. кип. 76—78°/80 *мм*. 116,6 *г* VI нагревают с 360 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ при 180°, выход VII 80%, т. кип. 79—81°; аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 149°. Р-р 22 *г* нитроэтилена, 24 *г* VII и 0,3 *г* гидрохинона в C_6H_6 оставляют на 3,5 дня при 20°, выход VIII 33%, т. кип.

V

112—114°/11 *мм*. К 30,6 *г* VIII и 22 *г* амальгамы Al в эфире прибавляют 50 *мл* воды и смесь кипятят 16 час., выход IX 83%, т. кип. 107—110°/11 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 302—303° (в запаянном капилляре); пикрат, т. пл. 212—213°. IX при обработке CH_3J и Na_2CO_3 в р-ре абс. CH_3OH дает III, который при встряхивании с суспензией AgCl в воде переводят в II, выход 81%, т. пл. 290—291° (разл.); пикрат, т. пл. 176—177°. 6,16 *г* IX нагревают 30 мин. при ~ 35° с 4,6 *г* 100%-ной HCOOH и 10,2 *г* $(CH_3CO)_2O$, выход X 85%, т. пл. 91—93° (из эф.-петр. эф., после возгонки при 120—130°/11 *мм*). При хроматографировании на Al_2O_3 X разделяют на *эндо*-форму, т. пл. 96—98°, и *экзо*-форму, т. пл. 66—68°. Восстановление *эндо*-X $LiAlH_4$ приводит к XI, выход 88%; йодгидрат, т. пл. 234—236° (из *изо*-C_3H_7OH-эф.). 2 *г* XI нагревают 1 час при 35° с 3 *мл* 100%-ной HCOOH и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и образующееся формильное производное (выход 87%) восстанавливают $LiAlH_4$, выход XII 93%. 6 *г* IX кипятят 8 час. с 13,5 *мл* 85%-ной HCOOH и 8,8 *мл* 38%-ного р-ра формалина, подкисляют HCl и экстрагируют Δ^5-бициклооктенон-2, выход 20%, т. пл. 79° (в запаянном капилляре, после возгонки); из водн. р-ра выделяют XII в виде ХГ, выход 75%, т. пл. 224—228° (из сп.-ацетона); пикрат, т. пл. 214—216° (из сп.). Аналогично получен XII из XI, выход 95%. Р-р 5,75 *г* XII в CH_3OH и 12,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 оставляют на 24 часа при 20°, перемешивают 5 час. с 0,25 *г* Pt-черни, выход IV 92%; пикрат, т. пл. 197—200° (разл; из абс. сп.). 0,3 *г* XII кипятят в р-ре CH_3OH с 1 *мл* CH_3J, получают III, т. пл. 289—290° (разл.; из сп.-эф). 90 *г* XIII кипятят с 10%-ным спирт. р-ром NaOH, выход XIV 100%, т. пл. 52—56° (из CH_3OH); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 178° (из сп); амид, т. пл. 161—161,5° (из воды). XIV обрабатывают $SOCl_2$, выход XV 95%, т. кип. 95—97°/11 *мм*. При действии NaN_3 на XV в р-ре C_6H_6 и эфира при −5—0° образуется XVI, который при кипячении переходит в XVII, выход 66%, т. кип. 101—103°/25 *мм*. Р-р XVII в CH_3OH кипятят 9 час., выход XVIII 89%, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). 3 *г* XVIII нагревают 45 мин. при 230° с 2,5 *г* фталевого ангидрида, экстрагируют эфиром и выделяют замещ. фталимид, выход 96%, т. пл. 127—139°, из которого при нагревании с 90%-ным гидразингидратом в р-ре C_2H_5OH при 75° и подкислении HCl получают ХГ IX, выход 100%. Водн. р-р 11,7 *г* IV нагревают 40 мин. при 10 *мм* до 120—150° (в бане), выход I 67%, т. пл. 56—57° (в запаянном капилляре; после возгонки в вакууме); производное с 2,4-динитрофенилсульфенилхлоридом (XIX), т. пл. 200—202° (из ацетона). Эфирный р-р C_6H_5Li (из 2,36 *г* C_6H_5Br и 0,225 *г* Li) и 1,01 *г* II встряхивают в запаянной ампуле 48 час. при 20° и образовавшийся I выделяют в виде XIX, выход 70%. 5,6 *г* III встряхи-

вают 4 часа с Ag_2O и нагревают 2 часа до 150—160°, выход **I** 33%. Приведены кривые ИК-спектра и спектра ядерного магнитного резонанса **I**. Н. Куплетская

63439. Бициклические δ-дикетоны. I. Получение. Колонж, Дрё, Дельплас (Sur les δ-dicétones bicycliques. I. Préparation. Colonge Jean, Dreux Jacques, Delplace Henri), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1635—1640 (франц.)

Конденсация CH_2O с циклопентаноном (**I**), циклогексаноном (**II**), 2-метил-(**III**), 3-метил-(**IV**), 4-метилциклогексаноном (**V**), циклогептаноном, α-инданоном и α-тетралоном в щел. среде протекает с присоединением 1 моля CH_2O к 2 молям цикланона и приводит к образованию соответствующих бициклич. δ-дикетонов (БДК). Р-ция протекает, вероятно, через образование соответствующих 2-оксиметилцикланонов (ОМЦ), которые получены в случае **II—V**. α-Метиленцикланоны (МЦ) ни в одном случае не удалось выделить: при кипячении 2-оксиметилциклогексанона (**VI**), а также 4-метил-2-оксиметилциклогексанона (**VII**) и 5-метил-2-оксиметилциклогексанона (**VIII**) с водн. р-ром щавелевой к-ты промежуточно образующийся МЦ, по-видимому, тотчас же вступает в диеновый синтез с другой молекулой МЦ с образованием дигидропиранового производного, которое, гидролизуясь, дает соответственно 1-(1′-окси-2′-оксоциклогексил)-2-(2″-оксоциклогексил)-этан (выход 95%, т. пл. 156° (из сп.)), 1-(1′-окси-4′-метил-2′-оксоциклогексил)-2-(4″-метил-2″-оксоциклогексил)-этан (выход 60%, т. пл. 163° (из сп.)) и 1-(1′-окси-5′-метил-2′-оксоциклогексил)-2-(5″-метил-2″-оксоциклогексил)-этан, выход 50%, т. пл. 153° (из 50%-ного сп.); диоксим, т. пл. 245° (из сп.). Конденсация **III** с CH_2O идет главным образом по $C_{(2)}$-атому, а конденсация CH_2O с **IV** по $C_{(6)}$-атому. Конденсация **I** с CH_2O приводит к двум изомерным ди-(2-оксоциклопентил)-метанам (**IXа** и **IXб**), являющийся, по-видимому, атропоизомерами, причем при перекристаллизации и длительном стоянии **IXа** (т. пл. 38° (из петр. эф.); диоксим, т. пл. 193° (из сп.)) переходит в **IXб** (т. пл. 70,5° (из петр. эф.); диоксим, т. пл. 216° (из сп.); дисемикарбазон, т. пл. 229), выход смеси **IXа** и **IXб** 20—30%, т. кип. смеси 160—170°/15 *мм*. Каталитич. гидрирование **IXа** и **IXб** приводит к одному и тому же гликолю. Для получения ОМЦ смесь 1,5 моля **II—IV** и 0,33 моля «триоксиметилена» (**X**) перемешивают с 5 *мл* 2 н. р-ра KOH в CH_3OH (разогревание до 40°), нейтрализуют HCl и перегоняют образовавшийся ОМЦ. Таким путем получены: **VI** (выход 60%, т. кип. 110—112°/12 *мм*, $n^{11}D$ 1,4780, d_4^{14} 1,070; семикарбазон, т. пл. 144° (из воды)), **VII** (выход 34%, т. кип. 120°/16 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4720, $d_4^{22,5}$ 1,029; семикарбазон, т. пл. 165° (из 40%-ного сп.)), **VIII** (т. кип. 105—108°/11 *мм*, $n^{26}D$ 1,4705), 2-оксиметил-2-метилциклогексанон, выход 18%, т. кип. 107—108°/11 *мм*, $n^{22}D$ 1,4760, d_4^{22} 1,034; семикарбазон, т. пл. 155° (из сп.). Конденсация **VI** с $CH_3COC_2H_5$ в присутствии 2 н. р-ра KOH в CH_3OH при 20—36° приводит к 3-метил-$\Delta^{1,9}$-октанолу-2, выход 18%, т. кип. 136—140°/16 *мм*; семикарбазон, т. пл. 202° (из водн. сп.). Для получения БДК к смеси 1,5—2 молей цикланона и 10 *г* **X** при 45° прибавляют 10 *мл* 2 н. р-ра KOH в CH_3OH, смесь вскипает (в противном случае кипение вызывают нагреванием), через 2—3 мин. охлаждают, нейтрализуют HCl и перегоняют. Таким образом, кроме **IXа** и **IXб**, получены: ди-(2-оксоциклогексил)-метан (**XI**) (выход 60%, т. кип. 165—175°/12 *мм*, т. пл. 58°, $n^{19}D$ 1,4973, d_4^{19} 1,052; диоксим, т. пл. 150° (из сп.); дисемикарбазон, т. пл. 223° (из сп.)), ди-(5-метил-2-оксоциклогексил)-метан (выход 50%, т. пл. 146° (из CH_3OH); диоксим, т. пл. 201° (из сп.); дисемикарбазон, т. пл. 205° (из сп.)), ди-(4-метил-2-оксоциклогексил)-метан (т. кип. 185—192°/17 *мм*, т. пл. 81° (из петр. эф.); диоксим, т. пл. 162°), ди-(1-метил-2-оксоциклогексил)-метан (выход 30%, т. кип. 170—175°/14 *мм*; диоксим, т. пл. 160° (из сп.)), ди-(2-оксоциклогептил)-метан (выход 40%, т. кип. 200—203°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,500, d_4^{20} 1,050; дисемикарбазон, т. пл. 220°), метилен-*бис*-α-инданон-2,2′ (выход 87%, т. пл. 119° (из сп.), т. кип. 255—260°/10 *мм*; диоксим, т. пл. 218° (из сп.)), метилен-*бис*-α-тетралон-2,2′, т. кип. 120—140°/3 *мм*, т. пл. 107° (из петр. эф.). Восстановление **XI** кипячением с гидразингидратом и KOH в р-ре этиленгликоля приводит к дициклогексилметану, т. кип. 245—248°/735 *мм*, $n^{18}D$ 1,4785, d_4^{18} 0,882.

Е. Смольянинова

63440. О би- и полициклических азуленах. XXVII. Моно- и дикарбоновые кислоты азуленов и 1,2-бензазуленов. Трейбс (Über bi- und polycyclische Azulene XXVII. Mono- und Dicarbonsäuren des Azulens und 1,2-Benzazulens. Treibs Wilhelm), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1-3, 145—154 (нем.)

Синтезированы эфиры моно- и дикарбоновых к-т азуленов и 1,2-бензазуленов и изучены их спектры поглощения в видимой области. Показано, что карбэтоксигруппа в четных положениях оказывает батохромное действие, в нечетных — гипсохромное. Действие двух введенных карбэтоксигрупп примерно аддитивно. Смесь 5-карбэтоксиазулена (**I**) и 6-карбэтоксиазулена (**II**) получают из индана по р-ции Бухнера (5 час. при 130—140° и 1 час при 180°) с последующим дегидрированием хлоранилом. Разделение **I** и **II** основано на избирательном омылении 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH (3 дня при 20°) (в этих условиях омыляется только **II**). При действии CH_2N_2 при 180° в р-ре циклогексана на соответствующий эфир инданкарбоновой к-ты и последующем дегидрировании S при 200° синтезируют: из 2 *г* этилового эфира инданил-5-уксусной к-ты — этиловый эфир азулен-5-уксусной к-ты (**III**), выход 5—10 *мг*, т. кип. 117°/1 *мм*, из 2 *г* этилового эфира β-(инданил-5)-пропионовой к-ты — этиловый эфир β-(азулен-5)-пропионовой к-ты (**IV**), выход 10—15 *мг*, из 2 *г* γ-(инданил-5)-масляной к-ты (т. кип. 151—152°/2,5 *мм*, d_{20}^{20} 1,5158) — этиловый эфир γ-(азулен-5)-масляной к-ты (**V**), выход 15—20 *мг*, из метилового эфира инданкарбоновой-1 к-ты (**VI**) (т. кип. 133—134°/16 *мм*) — 1-карбометоксиазулен (**VII**), т. пл. 58,5° (дегидрирование S проводят в декалине). Смесь 1-карбметокси-5-карбэтоксиазулена (**VIII**) (т. пл. 102° (из петр. эф.)) и 1-карбметокси-7-карбэтоксиазулена (**IX**), т. пл. 71—72° (из петр. эф.), получают действием $CHN_2COOC_2H_5$ (**X**) на **VI** при 130° и последующем дегидрировании S в декалине; смесь **VIII** и **IX** разделяют обработкой 68%-ной H_2SO_4 и хроматографированием; **IX** омылен до дикарбоновой к-ты, т. пл. 270° (разл., из сп.). Аналогично, но при дегидрировании нагреванием до 180—200° получают: из 2-метилфлуорена — метил-6-карбэтокси-1,2-бензазулен (**XI**), т. пл. 174°; из 9-карбэтоксифлуорена (**XII**) — 3,6-дикарбэтокси-1,2-бензазулен (**XIII**), т. пл. 128° (из петр. эф.); из этилового эфира флуоренил-9-уксусной к-ты — этиловый эфир 6-карбэтокси-1,2-бензазулен-3-уксусной к-ты (**XIV**), а из 3-флуоренилфлуорена — 3-флуоренил-6-карбэтокси-1,2-бензазулен (**XV**), т. пл. 176° (из сп.). При омылении и термич. декарбоксилировании **XI** получают метил-1,2-бензазулен, т. пл. 177° (из сп.). 3-карбэтокси-1,2-бензазулен (**XVI**) образуется при действии CH_2N_2 на **XII** при 160° в р-ре циклогексана; тринитробензолат **XVI**, т. пл. 155—156° (из абс. сп.). Действие **X** на гвайазулен приводит к этиловому эфиру гвайазуленуксусной к-ты, что является доказательством ароматичности азуленов. Проведено полярографич. восстановление азулена (**XVII**), **VII**, **VIII** и **IX**. Введение карбэтоксигруппы сдвигает значение потенциала полуволны в сторону положительных значений; общий сдвиг является аддитивной величиной. Приведены видимые спектры **I—V**, **VII—IX**, **XI**, **XIII—XVI**, **XVII**,

5-метилазулена, 1,2-бензазуленкарбоновой-6 к-ты. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1957, 26748. Н. Куплетская

63441. Изучение алициклических соединений. Часть IV. 11-оксоциклогепта-(а)-нафталин. Элад, Гинзбург (Alicyclic studies. Part IV. 11-oxocyclohepta-(a)-naphthalene. Elad Dov, Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1957, March, 1286—1289 (англ.)

11-оксоциклогепта-(а)-нафталин (I) синтезирован из кетона (II) следующим образом. II (12 *г*) гидрированием над 10%-ным Pd/C в CH_3COOH при 60—70° и ~4,2 *ат* превращают в 6, 6а, 7, 8, 9, 10, 11, 11а-октагидро-11-оксо-5H-циклогепта-(а)-нафталин (III), выход 9,5 *г*, т. кип. 160—162°/5 *мм*, т. пл. 80—81,5° (из сп.); оксим, т. пл. 145—147° (из водн. сп.). Бромирование III N-бромсукцинимидом (IV) в CCl_4 в присутствии

II

$(C_6H_5CO)_2O_2$ и последующее дегидробромирование лутидином приводит к 6, 7, 8, 9, 10, 11-гексагидро-11-оксоциклогепта-(а)-нафталину (V) (выход 690 *мг* (из 710 *мг* III), т. кип. 161—163°/0,5 *мм*; оксим, т. пл. 143—145° (из водн. CH_3OH)), который при повторном бромировании с помощью IV и дегидробромировании дает 6, 7, 8, 9-тетрагидро-11-оксоциклогепта-(а)-нафталин (VI), выход 2,84 *г* (из 3,55 *г* V), т. кип. 178—182°/1,1 *мм*; оксим, т. пл. 158—160° (из водн. сп.). Кипячение VI с Br_2 в CCl_4 (1 час) приводит к 6-бромпроизводному VI (VII), которое после кипячения 2,5 часа с IV в CCl_4 в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ и дегидробромирования коллидином (1 час на водяной бане) дает I, выход 0,4 *г* (из 1,45 *г* VII), т. кип. 190° (в бане)/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 116—121° (в запаянном капилляре). I не образует кетонных производных. При бромировании 2,1 *г* VI Br_2 в CCl_4 (1 час при ~20° и 10 мин. на водяной бане) образуется 6,6-дибромпроизводное VI (VIII) (выход 2,4 *г*, т. пл. 144—146° (из гексана)), кипячение которого с $(C_4H_9)_3N$ (12 час.) приводит к 6-бром-$\Delta^{6(7)}$-кетону. VI с *н*-амилнитритом в присутствии C_2H_5ONa (24 часа при 0°) дает оксиминокетон (IX), выход 0,8 *г* (из 1,05 *г* VI), т. пл. 183—185° (разл.; из сп.), при обработке которого $NaNO_2$ и конц. H_2SO_4 в водн. CH_3OH (36 час. при 35—40°, pH 6) образуется 8,9-дигидро-10-окси-11-оксициклогепта-(а)-нафталин (X), выход 0,45 *г* (из 0,5 *г* IX); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 259,5—260,5° (из хлф.-сп.). Попытки дегидрирования X в соответствующий нафтотрополон не удались. Для сравнения синтезирован α-фенилтрополон, т. пл. 116—116,5° (из гексана), полученный окислением 2-фенилциклогептен-2-она SeO_2 в диоксане (кипячение 4,5 часа) с последующим дегидрированием образующегося продукта с помощью 10%-ного Pd/C в 1,2,4-трихлорбензоле. Приведены ИК-спектры III, V, VI, VIII, X и УФ-спектры III и оксимов III, V и VI. Часть III см. РЖХим, 1956, 25599. Л. Хейфиц

63442. Изучение алициклических соединений. Часть V. Получение 2-нафтилциклоалкен-2-онов. Бар-Шай, Гинзбург (Alicyclic studies. Part V. The preparation of 2-naphthyl-cycloalk-2-enones. Bar-Shai Rivka, Ginsburg David), J. Chem. Soc., 1957, March, 1289—1291 (англ.)

Исходя из 1-α-нафтилциклопентена (I), 1-β-нафтилциклопентена (II) и 1-β-нафтилциклогептена (III) через соответствующие нитрозохлориды и оксимы синтезированы соответственно 2-α-нафтилциклопентен-2-он (IV), 2-β-нафтилциклопентен-2-он (V) и 2-β-нафтилциклогептен-2-он (VI), являющиеся промежуточными продуктами в синтезе различных тетрациклич. соединений. Нагревание нитрозохлорида I (из 5 *г* I) с 40 *мл* C_5H_5N на водяной бане (15 мин.) приводит к соответствующему оксиму (выход 1,9 *г*, т. пл. 208—210° (из бзл.)), который при кипячении 4 часа с HCl (к-той) превращается в IV, выход 0,8 *г* (из 1 *г* оксима), т. пл. 110—112° (из циклогексана); 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 248—250° (из сп.-этилацетата). Аналогично из нитрозохлорида II (VII) через соответствующий оксим (т. пл. 181—182° (из бзл.)) получают V, выход 0,4 *г* (из 0,5 *г* оксима), т. кип. 157—158°/0,02 *мм*, т. пл. 103—104° (из гексана); ДФГ, т. пл. 254—255° (из CH_3NO_2); семикарбазон, т. пл. 220—222° (из сп.). Нитрозохлорид III переводят в оксим, который, не очищая, гидролизуют кипячением 15 час. с 10%-ной HCl, выход VI 3 *г* (из 5 *г* оксима); ДФГ, т. пл. 125° (из CH_3NO_2). II (т. кип. 141°/0,6 *мм*, т. пл. 84—85° (из сп.)) приготовлен дегидратацией 1-β-нафтилциклопентанола (VIII), т. пл. 83—85° (из гексана), полученного из β-нафтил-Li и циклопентанона. VII вследствие нерастворимости II в CH_3COOH получают взаимодействием амилнитрита с VIII при −5—0° в лед. CH_3COOH. III (т. кип. 147°/0,35 *мм*, т. пл. ~20°) приготовлен аналогично II. Гидрированием IV и V над 10%-ным Pd в этилацетате получают соответственно 2-α-нафтилциклопентанон (т. пл. 92—93° (из CH_3OH); ДФГ, т. пл. 213—214° (из CH_3CN)) и 2-β-нафтилциклопентанон, т. пл. 80—81°; ДФГ, т. пл. 163—164°. Приведены ИК-спектры IV—VI и VIII. Л. Хейфиц

63443. Синтезы циклических углеводородов. Часть I. *о*-Диалкилбензолы. Элснер, Страусс, Форбс (Synthesis of cyclic hydrocarbons. Part I. *o*-Dialkylbenzenes. Elsner B. B., Strauss H. E., Forbes E. J.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 578—582 (англ.)

С целью исследования физ. свойств синтезированы *о*-диэтил-(I), *о*-этилпропил-(II), *о*-этилизопропил-(III) и *о*-диизопропил-(IV)-бензолы. Для получения I из йодметилата (ИМ) изохинолина и эфирного р-ра CH_3MgJ при 0° синтезирован с 79%-ным выходом 1,2-дигидро-1,2-диметилизохинолин, т. кип. 123—124°/10 *мм*, гидрированный в спирте над Pt (из PtO_2) при 3 *ат* в 1,2,3,4-тетрагидро-1,2-диметилизохинолин, выход 90%, т. кип. 110°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390, ИМ которого (V), т. пл. 186° (из сп.), нагреванием с Ag_2O и последующим гидрированием превращен в ИМ *х*-(*о*-этилфенил)-этилдиметиламина (VI). Гофманновским расщеплением VI получен *о*-этилстирол (VII), гидрированный в I, синтезированный также каталитич. восстановлением *о*-ацетилбензойной к-ты (VIII) в *о*-этиленбензойную к-ту (IX), хлорангидрид которой (IXa) нагреванием с $Cd(CH_3)_2$ превращен в *о*-этилацетофенон (X), восстановленный по Кижнеру в I. При попытке восстановления VIII по Кижнеру получен 1-окси-4-метилфтальазин, т. пл. 220°; из VIII и семикарбазида в пиридине образуется 2-карбамил-3,4-дигидро-4-метил-1-кетофтальазин, т. пл. 224°. Аналогично из *о*-пропионилбензойной к-ты через *о*-пропилбензойную к-ту (XI), выход 78%, т. кип. 164—165°/20 *мм*, т. пл. 58°; хлорангидрид XI, т. пл. 111—112°/12 *мм*, и *о*-пропилацетофенон, выход 49%, т. кип. 58—60°/0,04 *мм*, $n^{16}D$ 1,5203; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 131° (из сп.), синтезирован II, выход 83%, т. кип. 200,9°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4990, d_4^{20} 0,8732. III, т. кип. 192,2°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980, d_4^{20} 8747, получен восстановлением 2-*о*-ацетилфенилпропанола, т. пл. 115°; ДНФ, т. пл. 172°, над CuO/Cr_2O_3 (7 час., 200—210°, 115 *ат*); IV — восстановлением *о*-ди-(1-окси-1-метилэтил)-бензола (XII) красным P и HJ. Гидрированием 3,3-диметилфталида (XIII) получена *о*-изопропилбензойная к-та (XIV). 2 *г* V, 0,1 *л* воды и 20 *г* Ag_2O встряхивают 1 час при 60°, продукт перегоняют, фракцию т. кип. 110°/15 *мм* (образующую с CH_3J йодид триметил-*х*-(*о*-винилфенил)-этиламмония, т. пл. 138—139° (из сп.— этилацетата)) гидрируют в спирте над 0,1 *г* Pt

(из PtO_2), отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте, добавляют 8 *мл* CH_3J и отделяют **VI**, выход 9 *г*, т. пл. 173° (из петр. эф.-этилацетата). 9,6 *г* **VI**, 50 *мл* воды и 10 *г* Ag_2O встряхивают 45 мин. при 60°, продукт перегоняют и получают **VII**, который гидрируют в 10 *мл* спирта над 0,1 *г* Pt (из PtO_2) в **I**, т. кип. 182,9°/755 *мм*, $n^{20}D$ 1,5033, d_4^{20} 0,8796. 15 *г* **VIII**, т. пл. 117—118° (из бзл.), нейтрализуют 15%-ным р-ром соды, гидрируют (7 час., 250—255°, 110 *ат*) над 4 *г* CuO/Cr_2O_3, добавляют 2 *г* катализатора, гидрируют еще 7 час., р-р подкисляют конц. HCl и получают **IX**, выход 89%, т. пл. 64—65° (из разб. сп.). К эфирному р-ру CH_3MgCl (из 48 *г* Mg) добавляют 202 *г* $CdCl_2$, кипятят 30 мин., эфир частично заменяют бензолом так, чтобы смесь отгонялась при 78°, постепенно при т-ре $< 0°$ добавляют 88 *г* **IXa**, т. кип. 97—98°/15 *мм*, кипятят 2 часа, выливают в смесь льда с H_2SO_4 и получают **X**, выход 71%, т. кип. 115—116°/30 *мм*, $n^{18}D$ 1,5250; семикарбазон, т. пл. 185°. К р-ру 25 *г* Na в 440 *мл* диэтиленгликоля приливают 45 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипятят 2 часа, продукт перегоняют при т-ре $< 220°$, остаток кипятят 3 часа, подкисляют, извлекают эфиром, вытяжку объединяют с дистиллатом, отгоняют эфир, остаток кипятят 2 часа над Na, перегоняют и получают **I**, выход 84%. К холодному р-ру 14,9 *г* **XII** и 6,2 *г* P в 88 *мл* $(CH_3CO)_2O$ приливают по каплям 44 *мл* 55%-ной HJ, смесь кипятят 2 часа, добавляют 44 *мл* HJ, кипятят 12 час., приливают 0,5 *л* воды, в р-р пропускают SO_2, еще раз восстанавливают P и HJ, перегоняют над Na и получают **IV**, выход 41%, т. кип. 203—204°, $n^{20}D$ 1,4949. К холодному р-ру 44,4 *г* диэтилового эфира фталевой к-ты в 350 *мл* эфира добавляют по каплям р-р CH_3MgCl (из 9,6 *г* Mg), размешивают 1 час при 20° и выделяют **XIII**, выход 13,1 *г*, т. пл. 71° (из эф.). Р-р 7,8 *г* **XIII** в конц. р-ре 2,1 *г* NaOH разбавляют 35 *мл* воды, гидрируют (7 час., 250—255°, 110 *ат*) над 2 *г* CuO/CrO_3, подкисляют и отделяют **XIV**, выход 95%, т. кип. 160—161°/25 *мм*, т. пл. 64°; анилид, т. пл. 137°.

Д. Витковский

63444. Синтезы циклических углеводородов. Часть II. Дегидрирование 1,2-диалкилциклогексанов в *о*-диалкилбензолы. Элснер, Страусс (Synthesis of cyclic hydrocarbons. Part II. Dehydrogenation of 1:2-dialkylcyclohexanes to *o*-dialkylbenzenes. Elsner B. B., Strauss H. E.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 583—588 (англ.)

Продолжено исследование циклич. углеводородов. Повторным дегидрированием *о*-дипропил-(**I**), *о*-диэтил-, 1-бутил-2-пропил-, *о*-дибутил- или 1-бутил-2-амилциклогексанов над Pt/C или Pd/асбест при 300—350° и 1-бутил-2-гексилциклогексана (**II**) в жидкой фазе над Pd/C получены 1,2-диалкилбензолы *о*-C_6H_4RR' (**IIIa—е, а** $R = R' = н\text{-}C_3H_7$; **б** $R = R' = C_2H_5$, **в** $R = н\text{-}C_3H_7$, $R' = н\text{-}C_4H_9$; **г** $R = R' = н\text{-}C_4H_9$; **д** $R = н\text{-}C_4H_9$, $R = н\text{-}C_5H_{11}$; **е** $R = н\text{-}C_4H_9$, $R' = н\text{-}C_6H_{13}$), очищ. (после перегонки над Na или K) в виде Na- или Ca-солей их сульфокислот. **IIIв** получен также дегидрированием в аналогичных условиях 1-бутил-2-пропилциклогексена: 1-этил-2-пропилциклогексан дегидрирован в *о*-этилпропилбензол (см. часть I, пред реф.). Определены ИК- и УФ-спектры **IIIa—е** и их физ. константы. Смесь паров **I** и H_2 постепенно пропускают при 320—330° через смесь 1,8 *г* 30%-ного Pd/C с асбестом и стеклянной ватой, продукт дважды дегидрируют в тех же условиях, но с меньшей скоростью пропускания, над свежим катализатором; 5 *г* неочищ. **IIIa** размешивают 5 мин. с 10 *г* конц. H_2SO_4 при охлаждении льдом с солью, затем 3 часа без охлаждения, смесь выливают на лед, р-р подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, подкисляют H_2SO_4 отгоняют часть р-рителя, продукт перегоняют при 140° с перегретым паром и из дистиллата извлекают эфиром **IIIa**; или к 27,3 *г* неочищ. **IIIa** приливают при 0° смесь 24 *мл* 20%-ного олеума с 31 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают 3 часа при 20°, выливают на лед, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 0,5 *л* воды, нейтрализуют $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, р-р извлекают эфиром, упаривают досуха, 5 *г* полученной соли и 30 *мл* конц. HCl нагревают 4 часа при 200° в атмосфере N_2; продукт разбавляют водой, насыщают NH_4Cl и извлекают эфиром **IIIa**, т. кип. 99,8—100°/21 *мм*, $n^{20}D$ 1,4969, d_4^{20} 0,8713. Аналогично, но при 300—350°, получают (указано в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **IIIб**, 182,9/755, 1,5035, 0,8796; **IIIв**, 112.5—112,7/17, 1,4936, 0,8662; **IIIг**, 125,3/15, 1,4918, 0,8640; **IIIд**, 127,3/10, 1,4898, 0,8634. 16,2 *г* **II** и 1,8 *г* Pd/C нагревают в N_2 в течение 2 час. при 220—230°, 26 час. при 240—250° и 2 часа при 260°, продукт перегоняют, очищают через Ca-соль и получают **IIIе**, 150,8/15, 1,4890, 0,8618.

Д. Витковский

63445. Магнийорганический синтез и гидрогенизация трифенилалкилметанов. Чельцова М. А., Петров А. Д. Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 600—603

Из трифенилхлорметана и галоидалкилов по р-ции Гриньяра синтезированы $(C_6H_5)_3CR$, где $R = н$-бутил (**I**), *изо*-бутил (**II**), *н*-гексил (**III**) и $—CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9$ (**IV**). Гидрирование **I—IV** над скелетным Ni-катализатором (100°) дало $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR$ (**Ia—IVa**). В более жестких условиях (140°) **II** и **III** дают $(C_6H_{11})_3CR$ (**IIб, IIIб**) наряду с $(C_6H_{11})_2CHR$ (**IIв, IIIв**) и $(C_6H_{11})_3CH$ (**V**). Ниже даны для **I—IV**: выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл., в °С, **I**: 50, 193—198/3, 150; **II**: —, 195—198/3, 148—149; **III**: 35, 182—183/3, 76—76,5; **IV**: —, 210—212/4, 20, $n^{40}D$ 1,5730, d_4^{40} 1,005. Для **Ia—IVa** даны т. кип. в °С/*мм*, т. заст. в °С (стекло), $n^{40}D$, d_4^{40} и вязкость в *сст*: **Ia**, 167—170/3, 0—2, 1,5390, 0.9700, —; **IIa**, 162—165/3, —2, 1,5370, 0,9714, 21570/20°, 10072/50°, 8,05/100° и 1,87/150°; **IIIa**, 165—167/3, —2, 1.5200, 0,9458, 11794,0/20°, 229,7/50°, 8,1/100°; **IVa**, 196—198/4, 0, 1,5175, 0,9463, —. **IIб**, т. кип. 168—170°/3 *мм*, т. пл. 47°, $n^{50}D$ 1,4952, d_4^{50} 0,9195, вязкость 126,0/50°, 8,14/100°; **IIIб**, т. кип. 202—203°/4 *мм*, т. заст. +9° (стекло), $n^{40}D$ 1,5105, d_4^{40} 0,9344, вязкость 635,0/50°, 19,40/100°, 3,22/150°. **IIв**, т. кип. 130—132°/3 *мм*, т. заст. 8°, $n^{20}D$ 1,4790 d_4^{20} 0,8885; **IIIв** т. кип. 190°/5 *мм*, т. заст. —35° (стекло), $n^{20}D$ 1,4840, d_4^{20} 0,8930. Выделенный **V** имел т. кип. 155°/5 *мм*, т. пл. 45°, $n^{50}D$ 1,5020, d_4^{50} 0,9227.

В. Беликов

63446. Димеризация под влиянием 43%-ной серной кислоты; сравнение скоростей сходных димеризаций пропенил- и изопропенилбензола. Занден, Рикс (Dimerisation under the influence of 43% sulphuric acid; comparison of the rates of similar dimerisations with propenyl- and isopropenylbenzene. Zanden J. M. van der, Rix Th. R.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 11, 1343—1346 (англ.)

При кипячении с 43%-ной H_2SO_4 изопропенилбензол (**I**) димеризуется в 1,1-диметил-1,3-дифенилбутен-2 (**II**) (Bergmann E., Taubadel H., Weiss H., Ber., 1931, 64, 1493), а пропенилбензол (**III**) в 2-метил-1,3-дифенилпентен-1 (**IV**). **I** димеризуется значительно скорее, чем **III** в противоположность соответственным *п*-метоксипроизводным (см. РЖХим, 1957, 48229). 40 *г* аллилбензола кипятят 1,5 часа с 1 *г* катализатора, полученного сплавлением равных кол-в гашеной извести и KOH при 300°. Получают **III**, выход 93%, т. кип. 175—178°, $n^{20}D$ 1,5488. 20 *г* **III** кипятят 30 час. с р-ром 50 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) в 120 *мл* воды, разбавляют водой, извлекают эфиром и после отгонки эфира фракционируют; получают **IV**, выход 45%, т. кип. 185,5—188°/17—18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5721. Аналогично из **I** получают **II**, выход 70%, т. кип. 174—177°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5728. Строение **IV** доказано окислением **IV** $KMnO_4$ в ацетоне в присутствии $NaHCO_3$; выделены бензойная к-та и 3-фенилпентанон-2 (**V**), т. кип. 126,5—127,5°/38 *мм*, $n^{20}D$ 1,5035;

семикарбазон, т. пл. 194—196°. V получен также действием C_2H_5J на фенилацетон в присутствии $(CH_3)_2CHONa$ (выход 65%). Приведен УФ-спектр IV.
В. Беликов

63447. **Вопрос ориентации при введении трифенилметильного радикала в толуол, хлорбензол и метиловый эфир бензойной кислоты. Тритилирование ароматического кольца, содержащего дезактивирующие группы. Бенкесер, Госнелл** (The question of orientation in the introduction of the triphenylmethyl radical into solvent substrates of toluene, chlorobenzene and methyl benzoate. The tritylat ion of aromatic rings containing deactivating groups. Benkeser Robert A., Gosnell Rex B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4914—4916 (англ.)

Изучена р-ция тритилирования *о*-хлоранилина (I), *о*-нитроанилина (II), антраниловой к-ты (III) и толуола (IV). При действии $(C_6H_5)_3COH$ (V) на I, II и III в присутствии HCl (к-ты) происходит замещение исключительно в пара-положение по отношению к NH_2-группе. Конденсацией IV с V, вместо ожидаемого *п*-тритилтолуола (VI) (РЖХим, 1956, 9740), получен 9-фенилфлуорен (VII). Т-ра плавления VI, синтезированного из дифенил-*п*-толилкарбинола (VIII) и анилина, отличается от т-ры плавления VI, указанной этими авторами. Тритилирование IV, C_6H_5Cl и $C_6H_5COOCH_3$ трифенилкарбинолом в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ протекает преимущественно в мета-положении. Смесь 0,027 моля I, 0,025 моля V, 2,5 *мл* конц. HCl и 30 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 12 час.; выход 3-хлор-4-аминотетрафенилметана (IX) 80%, т. пл. 247—249° (из 90%-ного ацетона; т. пл. везде исправлены). В тех же условиях из II получают 3-нитро-4-аминотетрафенилметан (X), выход 32%, т. пл. 211—213° (из CH_3COOH). III дает 3-карбокси-4-аминотетрафенилметан (XI), выход 20%, т. пл. 227—232° (из сп.). Строение IX, X и XI доказывают дезаминированием. К 100 *мл* ацетона, 100 *мл* 50%-ной H_3PO_2, 2 *мл* конц. HCl и 2 *г* IX при 0°, прибавляют избыток $NaNO_2$ и через 24 часа стояния при ~0° отфильтровывают *м*-тритилхлорбензол (XII), выход 75%, т. пл. 193—194° (из сп.); 220 *мл* лед. CH_3COOH, 0,22 моля $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ и 0,1 моля *м*-$ClC_6H_4COH(C_6H_5)_2$ (синтезированного из *м*-JC_6H_4Cl и $(C_6H_5)_2CO$), кипятят 12 час. и выливают в разб. р-р соды: получают *м*-хлорфенил-*п*-аминофенилдифенилметан (XIII), т. пл. 170—173,5° (из бзл.). Дезаминированием в описанных выше условиях XIII превращают в XII. Последний также получают из *м*-тританилина (XIV) по р-ции Зандмейера. Дезаминирование X посредством H_3PO_2 дает *м*-тритилнитробензол (XV), выход 57%, т. пл. 157—158° (из водн. сп.). XV восстанавливают Fe + HCl в XIV, выход 80—85%, т. пл. 287° (из толуола). XI превращают дезаминированием в *м*-тритилбензойную к-ту (выход 50%, т. пл. 215—216° (из бзл.)), которую получают также окислением *м*-тритилтолуола в условиях, описанных ниже для *п*-изомера; конденсацией VIII с $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в условиях синтеза XIII получают *п*-толил-*п*-аминофенилдифенилметан (XVI), выход 75%, т. пл. 195—196° (из сп.). При дезаминировании XVI дает VI с выходом 70%, т. пл. 208—209° (очищен возгонкой). Конденсацией IV с V в ранее описанных условиях (см. предыдущую ссылку) получают VII, т. пл. 144—145° (из сп.). К 150 *мл* лед. CH_3COOH и 150 *мл* $(CH_3CO)_2O$ за 3 часа (65—70°) прибавляют 0,031 моля VI и 8,5 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют 0,062 моля CrO_3 и выливают на лед; *п*-тритилбензойную к-ту (XVII) выделяют в виде Na-соли, которую обрабатывают в спирт. р-ре конц. HCl, выход XVII 50%, т. пл. 265,5—266°. XVII получают также из *п*-тританилина превращением последнего в *п*-$NCC_6H_4C(C_6H_5)_3$ и омылением его. При повторении р-ции (Wieland H., Meyer A., Liebigs Ann. Chem., 1942, 551, 249) между V и $(C_6H_5COO)_2$ в среде IV выделяют *м*-тритилтолуол, т. пл. 161—162°.
П. Аронович

63448. **Окисление альфа-ацетиленовых гликолей трехуксуснокислым марганцем. Зонис С.**, Тр. Кирг. с.-х. ин-та, 1956, вып. 9, 263—266

Окисление $(C_6H_5)_2COHCOH(CH_3)C{\equiv}CC_6H_5$ (I) и $(CH_3)_2COHCOH(C_6H_5)C{\equiv}CC(CH_3)_3$ (II) действием $(CH_3COO)_3Mn$ (III) происходит с разрывом COH—COH-связи, C≡C-связь не затрагивается. При окислении посредством III не обнаружено образования смол. 0,92 *г* II, 2,6 *г* 71%-ного III, 100 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 50°, затем 10 час. при 80° и 3 часа при 100°, часть р-рителя удаляют в вакууме, остаток разбавляют водой, перегоняют с паром; в отгоне нейтр. продуктов не обнаружено. Остаток от перегонки экстрагируют эфиром, из экстракта отгоняют р-ритель, в остатке идентифицируют $C_6H_5COC{\equiv}CC(CH_3)_3$; семикарбазон, т. пл. 156—157°. В опытах с I с паром отгоняется $CH_3COC{\equiv}CC_6H_5$, т. кип. 108—110°/4 *мм*, d_4^{25} 1,0224; оксим, т. пл. 134—135,5°.
В. Скородумов

63449. **Изучение ингибирования самоокисления масел и жиров. XIII. Синтез некоторых ω, ω'-*бис*-(2,3,4-триоксифенил)-алканов и их антиоксидантная активность. Тамура, Окума, Окубо** (油脂の酸化防止に關する研究．第 13 報．ω, ω' -Bis-(2,3,4-trihydroxyphenyl) Alkane 類の合成ならびに抗酸化性．田村三郎，大熊和彦，大久保秀），日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric, Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 9, 679—682 (японск.; рез. англ.)

Конденсацией 1,2,3-$(CH_3O)_3C_6H_3$ (I) с $ClCO(CH_2)_n$-COCl (II), $n = 4$ (IIa), получен (2-HO-3,4-$(CH_3O)_2$-$C_6H_2CO)_2(CH_2)_n$ (III), $n = 4$ (IIIa), который при восстановлении по Кижнеру дал (2-HO-3,4-$(CH_3O)_2C_6H_2)_2$-$(CH_2)_m$ (IV), $m = 6$ (IVa), деметилирование IVa привело к 1,6-*бис*-(2,3,4-триоксифенил)-гексану (V). Аналогично, исходя из I и II, $n = 8$, приготовлен 1,10-*бис*-(2,3,4-триоксифенил)-декан (VI). По своей ингибирующей активности на самоокисление лярда при 100° V и VI превосходят 2,3-диметил-1,4-*бис*-(3,4-диоксифенил)-бутан, 1,4-*бис*-(3,4-диксофенил)-бутан, 1,6-*бис*-(3,4-диоксифенил)-гексан и 1,10-*бис*-(3,4-диоксифенил)-декан. К смеси 50 *г* I и II (из 22 *г* адипиновой к-ты и $SOCl_2$ при 60°, 4 часа) в 200 *мл* $(Cl_2CH_2)_2$ прибавляют понемногу при 15° 47 *г* $AlCl_3$, оставляют на 48 час. при ~20°, отгоняют с паром, остаток промывают водой, спиртом, кипятят с разб. р-ром соды, получают IIIa, выход 36%, т. пл. 174—175° (из лед. CH_3COOH). 10 *г* IIIa, 10 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 80 *мл* диэтиленгликоля нагревают при 160° 2 часа, добавляют 20 *г* KOH, отгоняют воду и избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают 5 час. при 190—200°, добавляют 50 *мл* HCl и 200 *мл* воды, на другой день извлекают эфиром IVa, т. пл. 96—105° (из лигр.). 1 *г* IVa, 15 *мл* HJ (*d* 1,7), 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 130—140°, выливают в воду, извлекают эфиром V, т. пл. 214—216° (из сп.). Аналогично вышеописанному получены III, $n = 8$, выход 29%, т. пл. 125—126,5° (из толуола), IV, $m = 10$, т. пл. 89—96°, и VI, т. пл. 186—187°.
Л. Яновская

63450. **Исследование персульфатов. II. Окисление карбинолов и аминов. Хории, Сакураи, Томино, Кониси** (過硫酸鹽の研究．第 2 報．カルビノール類及びアミン類の酸化．堀井善一，櫻井謙一，富野耕一，小西孝勇），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1956, 76, № 10, 1101—1103 (японск.; рез. англ.)

При нагревании (75—95°, 3 часа) водн. $K_2S_2O_8$ (I) со спиртами получаются карбонильные соединения (КС). Метод может иметь практич. значение для получения ряда альдегидов. При р-ции I с аминами также наблюдается образование соответствующих КС. Перечисляются исходное в-во, кол-ва в *г* его и I, КС, выход в %,

т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, т. пл. семикарбазона (СК), оксима (ОК) или фенилгидразона (ФГ) в °С: $C_6H_5CH_2OH$, 5,4, 14, C_6H_5CHO (II), 73, 59—60/6, СК, 219; 2-$CH_3C_6H_4CH_2OH$, 6, 15,6, 2-$CH_3C_6H_4CHO$, 51, 74—76/7, СК, 204; 4-$CH_3C_6H_4CH_2OH$, 5, 12,3, 4-$CH_3C_6H_4CHO$, 88/17, СК, 219; 2-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$, 4,6, 9, 2-$CH_3OC_6H_4CHO$, 4, 124—125/18, ОК, 88; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2OH$, 4,5, 9, 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$, 6, 154—155/10, СК, 177; α-нафтилкарбинол, 5, 9, α-нафтальдегид, 74, 150/9, СК, 220; $(C_6H_5)_2CHOH$, 5, 7, $(C_6H_5)_2CO$ (III), 79, 48, ФГ, 134; ксантгидрол, 4,4, 6, ксантон, 45, 174; бензоин, 5, 7, C_6H_5COOH, 16, 122; 3-оксиметилимидазол, 4,5, 14, имидазолальдегид-4, 50, 173, ФГ, 200; 2-оксиметилтиофен (нагревание при 55°), 5,7, 14, тиофенальдегид-2, 43, 62/13, СК, 213; 2-оксиметилпиридин, 5,5, 14, пиридинальдегид-2, 5, 80/14, СК, 196; $C_6H_5CH_2NH_2$, 5,5, 14, II, 40, 59—60/6; $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$, 6, 14, $C_6H_5COCH_3$, 5, 90/10, СК, 195; бензгидриламин, 9,2, 14, III, 22, 48. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 41142. В. Скородумов

63451. 5-(*п*-хлорбензил)-2-оксибензальдегид и некоторые его производные. Буу-Хой, Лок, Сыёнг (5-(*p*-chlorobenzyl)-2-hydroxybenzaldehyde and some of its derivatives. Buu-Hoï Ng. Ph., Loc T. B., Xuong Ng. D.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1458—1460 (англ.)

Найденная ранее (см. РЖХим, 1956, 57983), р-ция образования 5-бензил-2-оксибензальдегида из $C_6H_5CH_2Cl$ (I), салицилового альдегида (II) и $ZnCl_2$ распространена на другие альдегиды и замещ. I. Найдено, что *п*-оксибензальдегид не реагирует с I. При кипячении 20 час. р-ра 20 *г* анисальдегида и 20 *г* I в сухом $CHCl_3$ с 7,5 *г* $ZnCl_2$ получали 3-бензил-4-метоксибензальдегид (III), выход 11 *г*, т. пл. 66° (из петр. эф.); изоникотинилгидразон (ИНГ) III, т. пл. 195° (из сп.); тиосемикарбазон (ТСК) III, т. пл. 183° (из сп.). Конденсацией ТСК III с $ClCH_2COOH$ и CH_3COONa в C_2H_5OH получали 4-кето-Δ^2-тиазолинил-2-гидразон (КТГ) III, т. пл. 249°. Аналогичным способом из 60 *г* II и *п*-хлорбензилхлорида получали 5-(*п*-хлорбензил)-2-оксибензальдегид (IV), выход 65 *г*, т. кип. 229—231°/20 *мм*, т. пл. 54°; ИНГ IV, т. пл. 183° (из сп.); ТСК IV, т. пл. 265—266° (из сп.); КТГ IV, т. пл. 290—292° (из CH_3COOH). Строение IV доказано восстановлением по Кижнеру — Вольфу в 4-(*п*-хлорбензил)-2-метилфенол. Нагреванием спирт. р-ра IV с CH_3J в присутствии NaOH получали 5-(*п*-хлорбензил)-2-метоксибензальдегид (V), т. кип. 244—245°/20 *мм*, т. пл. 87° (из сп.). V, с низким выходом, образуется прямым арилалкилированием *о*-метоксибензальдегида. 2,4-дихлорбензилхлорид и α-хлорметилнафталин не реагируют с II, что авторы объясняют способностью арилалкильной группы вступать преимущественно в мета-положение по отношению к CHO-группе и пара- по отношению к OH-группе. При бромировании IV Br_2 в CH_3COOH образуется 3-бромпроизводное IV (VI), т. пл. 121° (из сп.); ИНГ VI, т. пл. 231° (из сп.); ТСК VI, т. пл. 264° (из CH_3COOH). Конденсацией 5 *г* IV с хлорацетоном в присутствии KOH получали 2-ацетил-5-(*п*-хлорбензил)-кумарон, выход 4,7 *г*, т. пл. 105° (из сп.). 4 *г* IV с 4 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в присутствии пиперидина дают 3-ацетил-6-(*п*-хлорбензил)-кумарин, выход 3,5 *г*, т. пл. 175° (из сп.). В аналогичных условиях с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ IV превращается в этиловый эфир 6-(*п*-хлорбензил)-кумаринкарбоновой-3 к-ты (VII, к-та), т. пл. 136°. Омылением этилового эфира VII получали VII, т. пл. 217° (из сп.). Конденсацией 5 *г* V с 5 *г* $C_6H_5CH_2CN$ в C_2H_5OH в присутствии NaOH получали 1-фенил-2-(5-*п*-хлорбензил-2-метоксифенил)-акрилонитрил (VIII), выход 7 *г*, т. пл. 87° (из сп.). Кипячением (15 мин.) VIII (5 *г*) с хлоргидратом пиридина и последующей обработкой разб. HCl-к-той получали 6-(*п*-хлорбензил)-3-фенилкумарин (IX), выход 3 *г*, т. пл. 99° (из сп.). Аналогично получали 1-*п*-хлорфенил-(т. пл. 124°) и 1-*п*-бромфенил-(т. пл. 133°)-2-(5-*п*-хлорбензил-2-метоксифенил)-акрилонитрилы, а из них соответственно 6-(*п*-хлорбензил)-3-*п*-хлорфенил-(т. пл. 130°) и 6-(*п*-хлорбензил)-3-*п*-бромфенил-(т. пл. 146°)-кумарины. В. Антонов

63452. Исследование превращений пинаконов с замещенными ацетиленовыми радикалами. XIV. Синтез и превращение несимм. метилдифенил-третичнобутилацетиленилэтиленгликоля (1,1-дифенил-2,5,5-триметилгексин-3-диол-1,2). Венус-Данилова Э. Д., Серкова В. И., Ельцов А. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 334—339

1,1-дифенил-2,5,5-триметилгексин-3-диол-1,2 (I), полученный из дифенилацетиленилкарбинола (II) или дифенилацетилбромметана (III) через дифенилацетилкарбинол (IV) (действием на IV $MgBrC{\equiv}CC(CH_3)_3$ (V)) превращается при действии 41,5%-ной H_2SO_4 в 1,1-дифенил-2-метилен-5,5-диметилгексин-3-ол-1 (VI). Действие на 1 сульфата 2,4-динитрофенилгидразина (VII) приводит к 2,4-динитрофенилгидразону 1,1-дифенил-2,5,5-триметилгексен-2-ол-1-она-4 (VIII). К $HC{\equiv}CNa$ (из 23 *г* Na в 1 *л* жидкого NH_3) прибавляют эфир. р-р 175 *г* $(C_6H_5)_2CO$, получают II, выход 85%, т. кип. 154°/3 *мм*, т. пл. 44°. Смесь 10 *г* HgO в 400 *мл* H_2SO_4 (1 : 25) и 30 *г* II в 150 *мл* спирта нагревают при 70° до исчезновения осадка, получают IV, выход 36%, т. кип. 160°/3 *мм*, т. пл. 65—66°. При гидролизе III выход IV составляет 56%. К V (из 4,8 Mg, 22 *г* C_2H_5Br и 17 *г* $(CH_3)_3CC{\equiv}CH$) прибавляют эфир. р-р 22,6 *г* IV, разлагают разб. H_2SO_4 и получают I, выход 60%, т. пл. 106—107° (из петр. эф.). Кипятят 2,5 часа 10 *г* I и 100 *г* 41,5%-ной H_2SO_4, получают VI, выход 85%, т. кип. 159—160°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5660, d_4^{20} 1,0550. Окисление VI $KMnO_4$ дает бензофенон, бензиловую, муравьиную и триметилуксусную к-ты. Взаимодействие I и VII проводят в обычных условиях. Выделенный VIII имел т. пл. 177—178° (из сп.-этилацетата). VIII получен также при действии VII на продукт р-ции I с 40%-ной H_2SO_4 с незначительным выходом. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 63564. В. Беликов

63453. Халконы и родственные соединения. I. Получение нитро-, амино- и галоидохалконов. Дейви, Гуилт (Chalcones and related compounds. Part I. Preparation of nitro-, amino-, and halogeno-chalcones. Davey W., Gwilt J. R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1008—1014 (англ.)

Исследованы различные способы получения халконов и их производных. Халкон (I) и циннамилиденацетофенон (II) получаются с хорошими выходами конденсацией бензилиден-(IIIа) циннамилиден-(IIIб) диацетатов с ацетофеноном (IV) в присутствии NaOH; этот способ применен к получению 2-(Vа), 3-(Vб), 4-(Vв), 2′-(Vг), 3′-(Vд) и 4′(Vе)-нитрохалконов из соответствующих нитробензилидендиацетатов (НБД) и IV или IIIа и нитроацетофенонов, а также к синтезу аминохалконов, получаемых этим путем с 68—84%-ными выходами; восстановление нитрохалконов $SnCl_2$ и HCl дает несколько лучшие результаты. Конденсация галоидальдегидов и галоидацетофенонов в сходных условиях является хорошим методом получения галоидхалконов. Получены (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): 2-хлор-(83, 52), 3-хлор-(94 75), 4-хлор-(89, 114), 2′-хлор-(76, 94), 3′-хлор-(96, 93), 4′-хлор-(87, 100), 3-бром-(93, 84), 4-бром-(99, 123), 2′-бром-(62%), 3′-бром-(94, 94), 4′-бром-(94, 104), 2-йод-(78, 80), 3-йод (92, 90), 4-йод-(92, 137), 2′-йод-(53, 113), 3′-йод-(89, 85), 4′-йод-(94, 115), 4′-бром-2-хлор-(99, 106), 4,4′дийод-(91, 216), 2-хлор-3′-нитро-(74,152), 4′-бром-3-нитро-(93, 172), 4′-хлор-3-нитро-(90, 145), 4′-хлор-4-нитро-(92, 164) и 4-диметиламино-3′-нитро-(89,170)-халконы; которые получаются с худшими выходами диазометодом из соот-

ветствующих аминов. **Va** восстановлен $SnCl_2$ и HCl в 2-аминохалкон, выход 52%, т. пл. 115°, не соответствующий в-ву, описанному ранее под этим названием (см. Данкова и др., Ж. общ. химии, 1951, **21**, 787). **Vб** при восстановлении Fe и CH_3COOH дает 3-аминохалкон, т. пл. 147°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 186°, а при восстановлении $SnCl_2$ и HCl — форму с т. пл. 159°; ХГ, т. пл. 198°; оба ХГ при действии NH_3 дают одну и ту же форму с т. пл. 159°. Нитрованием **I** HNO_3 (*d* 1,52) в $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_3PO_4 при —5° получена смесь **Va** (46%) и **Vв** (31%). К 10 *г* **IIIa** и 7 *г* **IV** в 0,1 *л* спирта приливают 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, размешивают 30 минут, добавляют 0,8 *л* воды и отделяют **I**, выход 92%, т. пл. 56°. К смеси 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* H_3PO_4 (*d* 1,75) приливают 11 *г* коричного альдегида, размешивают, выливают в воду и получают **IIIб**, выход 97%, т. пл. 86°, который конденсируют с **IV** во **II**, выход 58%, т. пл. 102° (из сп.). К 10 *г* НБД и 5 *г* **IV** в 60 *мл* спирта постепенно приливают 20 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, через 15 мин. смесь разбавляют 2 объемами воды, подкисляют HCl и отделяют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Va,** 78, 128—130; **Vб**, 92, 148; **Vв**, 100, 164; **Vг**, 91, 124; **Vд**, 99, 129; **Ve**, 95, 146. Конденсируют *п*-ацетамидобензилидендиацетат и **IV**, продукт кипятят 30 мин. с 2 н. р-ром NaOH и получают 4-аминохалкон, выход 68%, т. пл. 151° (из сп.). Аналогично получают 4′-аминохалкон, выход 84%, т. пл. 106°, и 3′-ацетаминохалкон, выход 92%, т. пл. 138° (из сп.), который гидролизуют нагреванием с 2%-ной взвесью $Mg(OH)_2$ в 3′-аминохалкон, выход 98%, т. пл. 124°. 10 *г* нитрохалкона, 80 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 0,1 *л* HCl (*d* 1,16) кипятят 30 мин., оставляют на ночь при 20°, диазотируют при 0—5° 10 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, обрабатывают Cu_2Cl_2 или Cu_2Br_2 и из продукта навлекают ацетоном соответствующий галоидхалкон. Д. Витковский

63454. Халконы и родственные соединения. II. Присоединение тиолов и эфиров к халконам. Дейви, Гуилт (Chalcones and related compounds. Part II. Addition of thiols and esters to the chalcone system. Davey W., Gwilt J. R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1015—1017 (англ.)

Халконы легко образуют аддукты с $HSCH_2COOH$ (**I**), $C_2H_5C(CH_3)_2SH$ (**II**), C_6H_5SH (**III**) или C_2H_5SH (**IV**) в присутствии HCl, C_2H_5ONa, $(C_2H_5)_2NH$ или, лучше всего, пиперидина (**V**); ацетоуксусный (**VI**) и малоновый (**VII**) эфиры также дают аддукты с халконами, причем часто выделение продукта затрудняется образованием смол. При попытках щел. или кислотного гидролиза аддуктов с **VI** получены только неразделимые смолы; аддукты **VII** с 3-нитро- или 3′-нитрохалконами гидролизованы 0,5 н. р-ром NaOH в в-ва т. пл. 310° и 195° соответственно; аддукт **VII** с 4-нитрохалконом — в дикарбоксиметил-4-нитрохалкон, выход 69%, т. пл. 140° (из сп.). К конц. р-ру 5 *г* халкона в CH_3OH добавляют 1 *мл* **I—IV** и 2 капли **V** или $(C_2H_5)_2NH$, оставляют на 7 дней при 20° или нагревают 1—4 часа при 100°, отделяют продукт, или смесь перегоняют с паром и остаток кристаллизуют из спирта и получают (указаны заместитель в исходном халконе, тиол, выход аддукта в % и т. пл. в °С): незамещ., **II**, 87, 40; 3-NO_2, **III**, 91, 106; 3-NO_2, **I**, 44, 65; 4-$(CH_3)_2N$, **III**, 83, 157; 3-NO_2, **IV**, смола; 4-$(CH_3)_2N$, **I**, следы; 4-CH_3O-4′-Br, **II**, 79, 149; 3′-NO_2, **III**, 31, 62; 3′-NO_2, **I**, 29, 100; 4′-J, **III**, 60, 104; 4′-J, **IV**, 59, 92; 4′-Br, **III**, 83, 114. Из **I** и 4-йодхалкона в присутствии HCl получают аддукт выход 74%, т. пл. 60°. 5 *г* халкона в 20 *мл* **VI** и 5 капель **V** или $(C_2H_5)_2NH$ или смесь 10 *мл* **VI** с C_2H_5ONa (из 2,5 *г* Na и 50 *мл* спирта) и 5 *г* халкона нагревают 2 часа при 100°, нейтрализуют 2 н. HCl, перегоняют с паром, остаток извлекают спиртом и получают аддукты **VI** с халконами (указаны заместитель халкона, выход аддукта в %, и т. пл. в °С): 2-Cl 37, 110; 3′-NO_2 85, 129; 4-$N(CH_3)_2$-4′-Cl, 50, 114; 4′-Br, 45, 63; 4′-J, 67, 130; аналогично получают аддукты с **VIII**: 3-NO_2, 52, 98; 4-NO_2, 49, 113—114; 3′-NO_2, 78, 76; 4-$N(CH_3)_2$, 38, 85; 4-N-$(CH_3)_2$-4′-Cl, 36, 114; 4′-Br, 45, 63; 4′-J, 45, 75. Д. В.

63455. Халконы и родственные соединения. III. Присоединение гомологов и производных бензола к халконам. Дейви, Гуилт (Chalcones and related compounds. Part III. Addition of benzene analogues to the chalcone system. Davey W., Gwilt J. R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1017—1019 (англ.)

Замещ. халконы реагируют в присутствии $AlCl_3$ с производными бензола, C_6H_5R, причем получаются с выходами до 36% соответствующие аддукты, 60—70% исходного халкона, до 16% *цис*-формы халкона и до 3% высококипящей неисследованной фракции. 5 *г* халкона в 150 *мл* C_6H_5R приливают к смеси 6—8 *г* $AlCl_3$ с 0,1 *л* C_6H_5R, размешивают несколько часов при 20°, разлагают комплекс, отгоняют р-ритель, остаток перегоняют с паром и получают аддукты (указаны заместитель в исходном халконе, C_6H_5R выход аддукта в % и т. пл. в °С): 3-NO_2, $C_6H_5OCH_3$, 22, 178; 3-NO_2, C_6H_6, 22, 190; 3-NO_2 C_6H_5Cl, 32, 200; 3-NO_2, $C_6H_5CH_3$, 18, 255; 4-NO_2, C_6H_5Cl, 20, 190; 3′-NO_2, C_6H_5Cl 36, 150; 2′-NO_2-, 4′-Br и 4′-J-халконы в описанных условиях не реагируют с C_6H_5Cl, $C_6H_5OCH_3$ и $C_6H_5CH_3$. Д. Витковский

63456. Синтез некоторых β-дикетонов из хлорангидридов кислот и кетонов с помощью амида натрия. Одновременное моно- и диацилирование Na-кетонов хлорангидридами кислот. Линн, Хаусер (Synthesis of certain β-diketones from acid chlorides and ketones by sodium amide. Mono versus diacylation of sodio ketones with acid chlorides. Linn Bruce O., Hauser Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 6066—6070 (англ.)

Взаимодействием хлорангидридов к-т (ХК) с Na-производными кетонов (**I**) получены соответствующие β-дикетоны (**II**) наряду с трикетонами. Для исключительного получения **II** необходимо молярное соотношение **I** к ХК = 3 : 1. К 0,3 моля $NaNH_2$ добавляют 100 *мл* сухого эфира, кипятят 30 мин., добавляют еще 200 *мл* эфира и в течение 10—15 мин.— 0,3 моля кетона (К) в 75 *мл* эфира. Затем барботируют 20 мин. N_2, чтобы удалить NH_3. К полученной суспензии **I** при ~0° прибавляют 0,1 моля ХК в 50 *мл* эфира, размешивают 5 мин. при ~0° и 15 мин. без охлаждения, выливают в 27 *мл* конц. HCl и 100 *г* льда, экстрагируют эфиром и получают **II**. Получены следующие **II** (указаны исходные ХК, К, полученные **II**, выход в %, т. пл. или т. кип. в °С, медный комплекс (МК), т. пл. в °С): $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ (**III**), $C_6H_5COCH_3$ (**IV**), цинамоилацетофенон, 77, 111—112 (из CH_3OH); МК, 259—260; **III**, циклогексанон (**V**), 2-цинамоилциклогексанон, 40, 92,5—93,5 (из CH_3OH); *п*-$O_2NC_6H_4COCl$ (**VI**), **IV**, *п*-нитробензоилацетофенон, 63, 162—163 (из бзл.); МК, 305—306; *м*-$O_2NC_6H_4COCl$, **IV**, *м*-нитробензоилацетофенон, 66, 135—136 (из бзл.); **VI**, **V**, 2-(*п*-нитробензоил)-циклогексанон, 15, 102—103 (из лигр.); C_6H_5COCl (**VII**), **V**, 2-бензоилциклогексанон, 57, 86,5—88,5 (из водн. сп.); $CH_3OC_6H_4COCl$ (**VIII**), 2-анизоилциклогексанон, **V**, 60, 112—113,5 (из эф.); $CH_3CH_2CH(C_2H_5)COCl$, гептанон-2,3-этилундекандион-4,6, 39, 127—130/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4565; $(CH_3)_3CCOCl$, $CH_3COC(CH_3)_3$, дипивалоилметан, 58, 89—89,5/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4572; МК, 197—198; **VII**, $(C_2H_5)_2CO$, 1-фенил-2-метилпентандион-1,3, 66, 134—135/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5267; МК, 187; **VII** (*изо*-$C_4H_9)_2CO$ (**IX**), 1-фенил-2-изопропил-5-метилгександион-1,3, 11 146—149/1,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5367; МК, 102 (одновременно получен бензоат енола **IX**, выход 22%, т. кип. 114°/1,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4952). К эфирной суспензии 0,3 моля **I** при —40° прибавляют 0,15 моля $CH_3CH{=}CHCOCl$ (**X**), перемешивают 20 мин., добавляют HCl (к-ты) и выделяют **II**, как описано

выше. Из **IV** и **X** получен кротонилацетофенон, вы-выход 49%. т. кип. 125°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,6245; МК т. пл. 220°, а из октанона-2 и **X** — 2-додекандион-4,6, выход 28%, т. кип. 100—101,5°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4898; МК, т. пл. 120—121°. К охлажд. суспензии $NaNH_2$ прибавляют в течение 15 мин. К и ХК, через 20 мин. добавляют HCl (к-ты) и получают следующие **II**: из **VII** и циклопентанона (**XI**) — 2-бензоилциклопентанон, выход 53%, т. кип. 160—162°/8 *мм*; МК т. пл. 226—228°; семикарбазон, т. пл. 224—225°; побочно получен циклопентилиденциклопентанон выход 31%, т. кип. 110—115°/8 *мм*; оксим, т. пл. 124—125°, а из **VIII** и **XI** — 2-анизоилциклопентанон, выход 22%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH).

Р. Журин

63457. Промежуточные продукты для синтеза некоторых резинолов и их производных. Сообщение I. Траверсо (Intermedi necessari nella sintesi di taluni resinoli e loro derivati. Nota 1. Traverso Giorgio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 1, 67—75 (итал.)

Разработан удобный метод получения полиметоксибензофенонов, отличающийся применением сложных этилугольных эфиров (ЭУЭ) оксикарбоновых к-т, хорошо растворимых в CS_2. При конденсации хлорангидрида (**I**) ЭУЭ ванилиновой к-ты (**II**) с вератролом (**III**) и анизолом (**IV**) получены соответственно 3,3′,4′-триметокси-4-оксибензофенон (**V**) и 3,4′-диметокси-4-оксибензофенон (**VI**). При конденсации хлорангидрида (**VII**) ЭУЭ *n*-оксибензойной к-ты (**VIII**) с **IV** и **III** с последующим метилированием получены соответственно 4,4′-диметоксибензофенон (**IX**) и 3,4,4′-триметоксибензофенон (**X**), синтезированный также при метилировании **VI**. Метилирование **V** привело к 3,4,3′,4′-тетраметоксибензофенону (**XI**), а конденсация хлорангидрида три-ЭУЭ галловой к-ты (**XII**) с **IV** и метилирование продукта р-ции привели к 3,4,5.4′-тетраметоксибензофенону (**XIII**). Восстановление **V, IX, X, XI, XIII** дало соответствующие дифенилметаны (ДФМ). К 25 *г* ванилиновой к-ты и 12 *г* NaOH в 200 *мл* воды прибавляют за 2 часа при охлаждении льдом 30 *г* $ClCOOC_2H_5$. По окончании р-ции декантируют и подкисляют 50%-ной H_2SO_4. Получают 33—35 *г* **II**, т. пл. 146—147° (из CH_3OH). Аналогично получают **VIII**, т. пл. 156° (из CH_3OH). Р-ция может быть проведена в пиридине. К 11 *г* **I** (из **II** и $SOCl_2$) и 7 *г* **III** в 100 *мл* CS_2 при охлаждении добавляют 11 *г* $AlCl_3$, через час кипятят 1 час, обрабатывают льдом и конц. HCl, отделяют органич. слой, водн. слой извлекают 100 *мл* CS_2, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* спирта, добавляют р-р 20 *г* NaOH в 50 *мл* воды, кипятят 30 мин., разбавляют вдвое водой и фильтруют. Полученный р-р подкисляют на холоду в присутствии небольшого кол-ва гидросульфита Na. Получают **V**, выход 80%, т. пл. 50—60° (гидрат); ацетильное производное, т. пл. 147—148° (из сп.). Аналогично получают **VI**, выход 75—80%, т. пл. 64—68° (гидрат); ацетильное производное, т. пл. 86—87° (из CH_3OH). 4 *г* **V** в р-ре 1 *г* NaOH в 15 *мл* CH_3OH и 4 *мл* воды метилируют 2,5 *г* $(CH_3)_2SO_4$, через 20—30 мин. прибавляют еще 2 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и р-р 1,5 *г* NaOH в 20 *мл* воды. Получают 3,5 *г* **XI**, т. пл. 146—147° (из сп.). Аналогично из **VII** и **IV** получают **IX**, т. пл. 144—145° (из сп.), из **VII** и **III** получают **X**, т. пл. 99° (из сп.), и из **XII** и **IV** получают **XIII**, выход 80%, т. пл. 76—77° (из 80%-ного CH_3OH). Кипятят 30 мин. р-р 2,5 *г* **XI**, 2 *г* NaOH и 2 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 20 *мл* этиленгликоля, прибавляя за это время еще 2 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, отгоняют воду и избыток N_2H_4 при 190° и кипятят еще 3 часа. Охлаждают, разбавляют двойным объемом воды, подкисляют, извлекают эфиром и метилируют диметилсульфатом. Получают 1,7—1,8 *г* 3,4,3′4′-тетраметокси ДФМ, т. пл. 71° (из разб. CH_3OH). Его можно получить аналогично из **V**. Таким же образом получают 3,4,4′-триметокси ДФМ, т. пл. 101° (из разб. CH_3OH, лигр.), 4,4′-диметокси ДФМ, т. пл. 53° (из бзн., циклогексана) и 3,4,5,4′-тетраметокси ДФМ, выход 85%, т. пл. 66° (из разб. CH_3OH, лигр.)

В. Беликов

63458. Промежуточные продукты для синтеза некоторых резинолов и их производных. Сообщение II. Траверсо (Intermedi necessari nella sintesi di ta'uni resinoli e loro derivati. Nota II. Traverso Giorgio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 1, 76—89 (итал.)

Подробно исследованы и улучшены методы получения 4-(3′,4′-диметоксифенил)-6,7-диметокси-*транс*-тетралонкарбоновой-3- к-ты (**I**), предложенные ранее (Haworth R. и др., J. Chem. Soc., 1935, 641 и РЖХим, 1954, 25647). При конденсации вератрола (**II**) с формилянтарным эфиром получается β-карбэтокси-γ-диверарил масляная к-та (**III**), омыление которой дает дивератрилметил-янтарную к-ту (**IV**). Циклизация **IV** приводит к **I**. Этиловый эфир **I** можно получить непосредственно циклизацией **III**. Можно также получить **III** гидрированием моноэтилового эфира α,α-дивератрилитаконовой к-ты (**V**). Циклизация **V** при помощи уксусного ангидрида дает этиловый эфир 4-ацетокси-6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксифенил)- нафталинкарбоновой-2 к-ты (**VI**), циклизация же при помощи полифосфорной к-ты приводит к ангидриду 1-кето-5,6-диметокси -3 -(3,4-диметоксифенил) - инденуксусной-2 к-ты (**VII** — к-та). Гидрирование этилового эфира **VII** дает 5,6-диметокси-3-(3,4-диметоксифенил)-гидринденуксусную-2 к-ту (**VIII**). При конденсации **II** с этиловым эфиром β-формилпропионовой к-ты (**IX**) получен 4-кето-6,7- диметокси-1-вератрил-1,2,3,4- тетрагидронафталин (**X**). Смесь 15 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) и 15 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 0° к р-ру 6 *г* **II** и 4 *г* формилянтарного эфира в 10 *мл* лед. CH_3COOH. Через 12 час. разбавляют избытком ледяной воды и извлекают $CHCl_3$. После отгонки $CHCl_3$ и CH_3COOH в вакууме остается диэтиловый эфир **IV**, который кипятят 1 час с 13 *мл* 10%-ного метилата калия, разбавляют водой, извлекают C_6H_6 и подкисляют. Получают 6 *г* **III**, т. пл. 104—106° (из CH_3OH, воды). Омыление 3 *г* **III** (кипячение с 30—35%-ным KOH 3—4 часа) дает **IV**, которую очищают экстрагированием горячим C_6H_6, выход 2,5—2,6 *г*, т. пл. 184—185°. Нагревают 45 мин. на водяной бане смесь 5 *г* **IV** и 25 *г* полифосфорной к-ты. Еще горячую смесь разбавляют водой, продукт отфильтровывают и переосаживают к-той из щелочи. Получают 3,5 *г* **I**, т. пл. 210—211° (из CH_3OH), семикарбазон, т. пл. 247—249° (разл.), этиловый эфир, т. пл. 133—134° (из CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон этилового эфира, т. пл. 205° (из этилацетата). 5 *г* **III** в описанных выше условиях циклизации дают 3,6—3,8 *г* этилового эфира **I**. Циклизацию **III** можно также проводить обработкой сначала $SOCl_2$, а затем $AlCl_3$ в CS_2. В этом случае выход этилового эфира **I** 2 *г*. Гидрируют 10 *г* **V** в 150 *мл* диоксана над 1 *г* PtO_2 при 60—70° и 20 *ат*, автоклав охлаждают, добавляют еще 1 *г* PtO_2 и операцию повторяют. Получают **III**. 5 *г* **V** и 2,5 *г* безводн. CH_3COONa в 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час., отгоняют р-ритель в вакууме, обрабатывают метанолом, его также отгоняют, растворяют в C_6H_6, промывают водой, отгоняют C_6H_6 и растворяют в эфире. Выделяется 3,5 *г* **VI**, т. пл. 154° (из CH_3OH). Омыление **VI** метанольным KOH дает этиловый эфир 4-окси-6,7-диметокси- 1 -(3,4-диметоксифенил)- нафталинкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 237° (из CH_3OH), при ацетилировании которого получается обратно **VI**. Циклизация 6 *г* **V** в условиях, описанных для **I**, дает смесь ангидрида **VII** и ангидрида α,α-дивератрилитаконовой к-ты (**XI**), которую разделяют кипячением с этилацетатом. Остаются нерастворенными 4 *г* ангидрида **VII**, т. пл.

191—192° (из *н*-C_3H_7OH). Из экстракта выделяют **XI**, т. пл. 149—150°. **VII** получают омылением ангидрида спирт. КОН, т. пл. 215—216° (из CH_3OH, бзл.), семикарбазон, т. пл. 253—255°, этиловый эфир (из ангидрида), т. пл. 139—140° (из сп.). 1 *г* этилового эфира **VII** в 50 *мл* CH_3COOH гидрируют над 0,3—0,5 *г* 5%-ного Pd/C. Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят со спирт. KOC_2H_5, упаривают, растворяют в воде и подкислением получают **VIII**, выход 0,6 *г*, т. пл. 170—171° (из CH_3OH). 6 *г* **IX** и 12 *г* **II** конденсируют, как при получении **III**; продукт р-ции затем циклизуют, как **IV**. Получают **X**, выход 6 *г*, т. пл. 138—139° (из CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 269—271°.

В. Беликов

63459. *м*-Оксифенилпировиноградная кислота. Ачесон (*m*-Hydroxyphenylpyruvic acid. Acheson R. M.), J. Chem. Soc. 1957, Jan., 499 (англ.)

41,5 *г* *м*-оксибензальдегида, 39,4 *г* ацетилглицина и 27,2 *г* плавленого CH_3COONa в 122 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 45 мин., охлаждают, выливают в 1700 *мл* воды, размешивают 45 мин. и отфильтровывают 4-3'-ацетоксибензилиден-2-метилоксазолон, выход 58%, т. пл. 122—125° (быстро из ацетона-воды, 4 : 2,5), который при кипячении в 1 н. HCl (N_2, 1,5 часа) и упаривании в вакууме (< 60°) дает *м*-оксифенилпировиноградную к-ту, выход 25%, т. пл. 175° (разл., из CH_3NO_2); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 208° (из водн. сп.).

Б. Дубинин

63460. Декарбоксилирующее ацилирование производных янтарной кислоты. Часть II. *o*-Оксифенилянтарная, трикарбаллиловая и тиобензамидоянтарная кислоты. Лосон (The decarboxylative acylation of succinic acid derivatives. Part II. *o*-Hydroxyphenylsuccinic, tricarballylic, and thiobenzamidosuccinic acid. Lawson Alexander), **J. Chem. Soc., 1957,** Jan., 144—150 (англ.)

Бензоильные производные **α-аминомонокарбоновых к-т, в отличие от небензоилированных к-т, способны к декарбоксилирующему ацилированию в отсутствие** основных катализаторов. Так, **DL-бензоилаланин (I)** при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ медленно превращается **в DL-α-бензамидоэтилметилкетон (II); в среде диметилформамида (III) р-ция идет быстрее, и в этом случае удобно гидролизовать продукт 20%-ной HCl и обработкой гидролизата тиоцианатом К превратить образующийся аминокетон в 2-меркапто-4,5-диметилимидазол (IV); этим путем из DL-α-бензамидомасляной к-ты получен** 4(5)-этил-2-меркапто-5(4)-метилимидазол, т. пл. > 300°; из DL-бензоилнорвалина — DL-1-бензамидобутилметилкетон, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФ), **т. пл. 185° (из сп.-**толуола), и 2-меркапто-4(5)-метил-5(4)-*н*-пропилимидазол, т. пл. 254° (разл.), и из DL-2-бензамидооктановой к-ты — DL-бензамидофенилметилкетон; ДНФ, т. пл. 174° (из сп.-толуола). Бензамидо-(**V**), *o*-оксифенил-(**VI**) и тиобензамидо-(**VII**)-янтарные и трикарбаллиловая (**VIII**) к-ты реагируют с $(CH_3CO)_2O$ аналогично, но значительно легче монокарбоновых к-т, по-видимому, вследствие способности к образованию промежуточных 5,6-дигидро-6-кето-2-фенил-1,3-оксазин-, 3,4-дигидрокумарин-(**IX**), 5,6-дигидро-6-кето-2-фенил-1,3-тиазин, или 2,3,5,6-тетрагидро-2,6-дикетопиранкарбоновых-4 к-т, что подтверждается неспособностью к этой р-ции фенил- и *n*-оксифенилянтарных к-т; при этом из β-метилового эфира **V** (**Va**) получены метиловый эфир DL-β бензамидо-γ-кетовалериановой к-ты (**X**) или 2-меркапто-4(5)-метил-5(4)-имидазолуксусная к-та (**XI**); из **VI** — 4-ацетил-3,4-дигидрокумарин (**XII**), образующийся также при нагревании **IX** с $(CH_3CO)_2O$ при 100° в присутствии γ-пиколина и превращающийся при действии горячей HCl в 2-метилбензофуранил-3-уксусную к-ту (**XIII**); из **VI** и пропионового или масляного ангидридов в ксилоле — 4-пропионил-(**XIV**) и 4-*н*-бутирил-(**XV**)-3,4-дигидрокумарины; при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина при 50° **VI** дает лактон 3-*o*-ацетоксифенил-4-оксипентен-3-овой к-ты (**XVI**), из которого при нагревании с 2 н. HCl получен лактон 2-окси-2-метилкумаронил-3-уксусной к-ты, т. пл. 95° (из бзл.). Аналогично из **VII** и $(CH_3CO)_2O$ получен лактон 5-окси-5-метил-2-фенил-2-тиазолинил-4-уксусной к-ты (**XVII**), гидролизованный 20%-ной HCl в 5-метил-2-фенилтиазолил-4-уксусную к-ту, т. пл. 133° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 203° (из сп.); пикрат, т. пл. 162° (из сп.); из **VII** и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии γ-пиколина — 4-(1-ацетоксиэтилиден)-4,5-дигидро-6-кето-2-фенил-1,3-тиазин (**XVIII**); из **VIII** и $(CH_3CO)_2O$ или $(C_6H_5CO)_2O$ — дилактоны β-(α,α-диоксиэтил)-(**XIX**) и β-(α,α-диоксибензил-(**XX**)-глутаровых к-т. При нагревании **Va** и $(CH_3CO)_2O$ при 100° получен 4-карбометоксиметил-2-фенилоксазолон, выделенный в виде анилида DL-α бензамидо-β-карбометоксипропионовой к-ты, т. пл. 185° (из сп.). N,N-диметил-α-фенилглицин при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ также подвергается декарбоксилирующему ацетилированию, что подтверждается выделением CO_2 и образованием $NH(CH_3)_2$ после гидролиза продукта р-ции. 2 *г* **I** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 3 часа, отгоняют $(CH_3CO)_2O$ и выделяют **II** в виде ДНФ, т. пл. 192° (из толуола), или остаток кипятят 7 час. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* **III**, отгоняют при 100° р-ритель, продукт гидролизуют 20%-ной HCl, отделяют C_6H_5COOH, фильтрат упаривают досуха, остаток нагревают при 100° с 0,5 *г* тиоцианата К и получают **IV**, выход 0,062 *г*, т. пл. > 300°. Аналогично получают ДНФ **X**, т. пл. 204° (из сп.); оксим **X**, т. пл. 158° (из сп.), **XI**, выход 5%, т. пл. > 300° (из водн. сп.); **XII**, т. пл. 122° (из сп.); оксим, т. пл. 158° (из сп.); ДНФ, т. пл. 173° (из сп.-бзл.); **XIV**, т. пл. 120° (из сп.); оксим, т. пл. 170° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 198° (из сп.); **XV**, т. пл. 96° (из сп.); оксим, т. пл. 138° (из сп.); **XVII**, т. пл. 107°, и **XIX**, т. пл. 99° (из этилацетата-петр. эф.). 2 *г* **VIII** и 8 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ кипятят в ксилоле 9 час., отгоняют ксилол, приливают C_6H_6, р-р оставляют при 0° и получают **XX**, выход 0,33 *г*, т. пл. 122° Нагревают **VI** при 150°/2 *мм* и получают **IX**, выход 83%, т. пл. 135° (из этилацетата-петр. эф.); метиловый эфир, т. пл. 89°, (из этилацетата-петр. эф.). Бензольный р-р **IX** нагревают с анилином и выделяют анилид β-карбометокси-α-(*o*-оксифенил)-пропионовой к-ты, т. пл. 162° (из сп.). Кипятят **XII** с 3 н. HCl и получают **XIII**, т. пл. 98°. 2 *г* **VI**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* пиридина нагревают 12 час. при 50°, отгоняют р-ритель и получают **XVI**, выход 0,55 *г* т. пл. 116° (из сп.). 2 *г* **VII**, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* γ-пиколина нагревают 3 часа при 100°, отгоняют р-рители, остаток смешивают с C_6H_6, промывают разб. HCl, отгоняют C_6H_6 и извлекают петр. эфиром **XVIII**, выход 0,6 *г*, т. пл. 87°. Часть I см. РЖХим, 1956, 3815.

Д. Витковский

63461. О перегруппировке, происходящей при ненормально протекающей реакции Хунсдикера. Уилт, Отаудт (An anomalous Hunsdiecker reaction involving rearrangement. Wilt James W., Oathoudt Donald D.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1550 (англ.)

При проведении р-ции Хунсдикера (Ber., 1942, 75, 291) наблюдается превращение $(C_6H_5)_3CCH_2COOH$ (**I**) в $(C_6H_5)_2C{=}CHCOOC_6H_5$ (**II**) и $(C_6H_5)_2C{=}CBrCOOC_6H_5$ (**III**), в то время как нормальная р-ция с образованием, по-видимому, $(C_6H_5)_2CBrCH_2C_6H_5$ происходит лишь на 3—5%. К 0,078 моля Ag-соли **I** в 30 *мл* CCl_4 под N_2 при 25° за 45 мин. прибавляют 0,078 моля Br_2, кипятят 1 час; после хроматографирования (Al_2O_3, вымывание петр. эф. + бзл.) и возгонки в вакууме получают **II**, выход 8,6%, т. пл. 123—124,5°, и **III**, выход

20,5%, т. пл. 90,5—91,5°. Структура II и III подтверждается встречным синтезом, а также УФ- и ИК-спектрами. В. Скородумов

63462. Присоединение арилалканов к малеиновому ангидриду, осуществленное цепной реакцией I. Шектер, Баркер (I. Addition reactions of arylalkanes and maleic anhydride occurring by chain processes. Shechter Harold, Barker Harold C.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1473—1477 (англ.)

Исследована радикальная цепная р-ция присоединения *п*-(I), *м*-(II) или *о*-(III)-ксилолов, *п*-хлор-(IV), *м*-хлор-(V), *о*-хлор- (VI), *п*-метокси-(VII), *п*-изопропил-(VIII) или *п*-этил-(IX)-толуолов или *п*-этоксиизопропилбензола (X) к малеиновому ангидриду (XI), катализируемая перекисью ди-*трет*-бутила (XII). I медленно реагирует с XI при 150° в отсутствии XII; гидрохинон слабо катализирует р-цию; присутствие XII значительно ускоряет р-цию, причем из I и II (после гидролиза аддукта) получены 3-(*п*-толил)-(XIII) и 3-(*м*-толил)-(XIV)-пропандикарбоновые-1,2 к-ты. III реагирует в этих условиях значительно медленее, причем кроме 3-(*о*-толил)- пропандикарбоновой-1,2 к-ты (XV) образуется в-во (XVI), являющееся, вероятно, продуктом конденсации 1 молекулы I с 2 молекулами XI; выход XVI снижается, а XV повышается при уменьшении в реакционной смеси относительных кол-в XI и XII; IV—X реагируют с XI аналогично I и II, образуя соответственно (после гидролиза) 3-(*п*-хлор-(XVII), 3-(*м*-хлор-(XVIII), 3-(*о*-хлор- (XIX) и 3-(*п*-метокси-(XX)-фенил)-пропандикарбоновые-1,2 к-ты и 3-метил-3-(*п*-толил)-(XXI), 3-(*п*-толил)-(XXII) и 3-метил-3-(*п*-этилфенил)-(XXIII)-бутандикарбоновые-1,2 к-ты. *п*-Толунитрил не реагирует с XI в описанных условиях. Строение XIV и XXIII подтверждено окислением $KMnO_4$ в изофталевую и 3-метил-3-(*п*-карбоксифенил)-бутандикарбоновую-1,2 к-ты соответственно; строение XXII — синтезом из метилацетофенона и диэтилового эфира янтарной к-ты, конденсированных в полуэфир 3-(*п*-толил)-бутен-2-дикарбоновой-1,2 к-ты, гидролизованный и гидрированный в CH_3OH над Pt (из PtO_2) в XXII. Смесь 0,94 моля IX, 0,102 моля XI и 7 ммолей XII нагревают 5 час. при 150 ± 2°, продукт извлекают р-ром KOH и получают XXII, выход 65%, т. пл. 161—162° (из бзл.). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C (испр.)): VIII, 99, 114—115; XIV, 79, 128—129; XVII, 44, 131,5—132,5; XVIII, 39, 134—135; XX, 38, 100—101; XXI, 89, 188—189; XXIII, 99, 182—184. 8,3 моля III, 0,051 моля XI и 7 ммолей XII нагревают 5 час. при 150 ± 2°, концентрируют, отделяют XVI, выход 2,4 *г*, фильтрат перегоняют, из дистиллята извлекают петр. эфиром 1,2-ди-*о*-толилэтан, выход 0,77 *г*, т. пл. 66—67° (из сп.), а из остатка получают ангидрид 3-(*о*-толил)-пропандикарбоновой к-ты, выход 43%, гидролизуемый в XV, т. пл. 171—172° (из воды); анилид, т. пл. 160—161° (из воды). К смеси 3,3 моля VI и 0,102 моля XI приливают (5 час., 140—145°) 7 ммолей XII в 0,34 моля VI, размешивают 12 час. при 140—145°, отгоняют VI, остаток гидролизуют KOH и выделяют XIX, выход 73, т. пл. 157,5—158,5° (из бзл.-гептана). Д. Витковский

63463. Лактоны. Часть IV. Новый способ получения 7-этокси-6-метоксифталида. Логан, Ньюболд (Lactones. Part 4. A new preparation of 7-ethoxy-6-methoxyphthalide. Logan W. R., Newbold G. T.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4980—4981 (англ.)

17-час. кипячением 3 *г* меконина (I) с Na-малоновым эфиром (II — эфир) (из 4,96 *г* II и 0,71 *г* Na в 25 *мл* спирта) получают 2,4 *г* 7-этокси-6-метоксифталида (III), т. пл. 66—67,5° (из разб. сп.). Аналогично III получают из I при замене II на ацетоуксусный эфир, а также 20 час. кипячением 3 *г* I в 25 *мл* спирта с C_2H_5ONa (из 0,71 *г* Na), выход 1 *г* III идентичен образцу, полученному этилированием 7-окси-6-метоксифталида. Хлорметилированием 250 *мг* III получают 4-хлорметил-7-этокси-6-метоксифталид (IV), т. пл. 128—129,5° (из бзл. + петр. эф.). IV идентичен с продуктом хлорметилирования 2-этокси-3-метоксибензойной к-ты. Строение III доказано превращением его в 2-этокси-6-оксиметил-3-метоксибензгидразид (V), т. пл. 149,5—150,5 (из бзл.-петр. эф.), и восстановлением V $LiAlH_4$ до 2-этокси-3,4-ди-(оксиметил)-1-метоксибензола (VI), т. пл. 64—65° из бзл.-петр. эф.). Часть III РЖХим, 1957, 37508. Т. Краснова

63464. Реакции β-бензоилакриловой кислоты и ее метилового эфира с гидразинами. Изучение спектров поглощения. Кромуэлл, Кук, Кригер (Reactions of β-benzoylacrylic acid and its methyl ester with hydrazines. Absorption spectra studies. Cromwell Norman H., Cook Kenneth E., Greger Paul L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4416—4419 (англ.)

Показано, что при взаимодействии α-морфолино-β-бензоилпропионовой к-ты (I) или ее метилового эфира (II) с $C_6H_5NHNH_2$ (III) в CH_3COOH образуются соответственно $C_6H_5C(=NNHC_6H_5)CH=CHCOOH$ (IV) и $C_6H_5C(=NNHC_6H_5)CH=CHCOOCH_3$ (V). IV и V получаются также при взаимодействии $C_6H_5COCH=$ $=CHCOOH$ (VI) или $C_6H_5COCH=CHCOOCH_3$ (VII) с III. Строение IV и V подтверждено сравнением их ИК- и УФ-спектров со спектрами 1,3,5-трифенил-4-бензиламинопиразолина (A), 1,3,5-трифенил-4-циклогексиламинопиразолина (Б) и несимметричных метилфенилгидразонов — $C_6H_5C(=NN(CH_3)C_6H_5)$-$CH=CHCOOH$ (VIII) и $C_6H_5C(=NN(CH_3)C_6H_5)CH=$ $=CHCOOCH_3$ (IX). При обработке IV эфир. р-ром CH_2N_2 получают V, выход колич. При нагревании IV с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa выделяют с хорошим выходом 2,6-дифенилпиридазинон-3 (X). При попытке получить X бромированием и дегидробромированием 2,6-дифенил-4,5-дигидропиридазинона-3 (XI) получают 2-(*п*-бромфенил)-6-фенилпиридазинон-3 (XII); XII выделен также при бромировании X и при отщеплении воды от $C_6H_5C(=NNHC_6H_4Br\text{-}n)CH=CHCOOH$ (XIII), полученного взаимодействием VI с NH_2—NHC_6H_4Br-*п* (XIV). Для IV, V, VIII, IX, X, XIII и для пиразолинов A и Б приведены $\lambda_{макс}$ и ε в УФ-области и определены частоты в ИК-спектре. Р-р 1,08 *г* III и 2,77 *г* II в 20 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 1 час., выливают на лед, получают V, выход 54%, т. пл. 152—154° (из водн. CH_3OH). Смесь III с VII в CH_3COOH выдерживают 12 час. при ~20° и получают V, выход 50%. Смесь 2,63 *г* I и 1,08 *г* III в 30 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 30 мин., получают 2,19 *г* IV, выход 82%, т. пл. 197—197,5° (разл.). IV и V дают отрицательную пробу на пиразолиновый цикл. К 3,8 *г* VI в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 2,16 *г* III, выдерживают 24 часа при ~20°, получают 4,84 *г* IV, выход 91%. Р-р 3 *г* IV в 65 $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* CH_3COONa кипятят 40 мин., выливают в 400 *мл* воды, получают 2,73 *г* X, выход 98%, т. пл. 150—151° (из CH_3OH и воды). X не растворяется в разб. водн. р-ре NaOH. К 1,9 *г* VII прибавляют при ~20° 1,22 *г* $C_6H_5N(CH_3)NH_2$ в 7 *мл* лед. CH_3COOH и выдерживают 24 часа при 0°, получают 2 *г* IX, т. пл. 106—108°. 3,8 *г* VI смешивают с 2,63 *г* $C_6H_5N(CH_3)NH_2$ в 14 *мл* лед. CH_3COOH и выдерживают при ~20° 24 часа, получают 4,32 *г* VIII, т. пл. 176—177° (разл., из $C_6H_6+CH_3OH$). К р-ру 1,52 *г* XI в 2,7 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1,7 *г* Br_2, перемешивают 2 часа, выдерживают при ~20° 24 часа, добавляют 10 *мл* эфира, выпавшие кристаллы кипятят с 1,72 *г* безводн. CH_3COONa в 20 *мл* лед. CH_3COOH, р-ритель удаляют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$, по-

лучают 1,2 *г* **XII**, выход 80%, т. пл. 175—177° (из C_6H_6 и сп.). Р-р 1 *г* **X** в лед. CH_3COOH охлаждают, обрабатывают 0,645 *г* Br_2 и оставляют на 24 часа при ~ 20°, получают 0,21 *г* **XII** и 0,5 *г* **X**. Смесь **VI** и **XIV** в лед. CH_3COOH выдерживают 10 час. при ~ 20°, получают **XIII**, выход 90%, т. пл. 201—203° (из сп., разл.). Р-р 0,4 *г* **XIII** в 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 40 мин., охлаждают и выливают в ледяную воду, через 12 час. отделяют осадок, получают 0,22 *г* **XII**. Л. Иванова

63465. Синтез аналога тироксина, производного масляной кислоты. Хараш, Калфаян (Synthesis of the butyric acid analog of thyroxine. Kharasch Norman, Kalfayan Sarkis H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 929—930 (англ.)

В связи с необходимостью выяснить, каким образом изменяется тиромиметич. активность при удлинении цепи жирной к-ты, входящей в структуру тироксина, был осуществлен синтез 4-(4′-HO-3′5′-$J_2C_6H_4O$)-3,5-J_2-$C_6H_2CH_2CH_2CH_2COOH$ (**I**). Исходя из $CH_3OC_6H_5$, по описанному методу (Fieser, Hershberg. J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 2315), получают 4-$CH_3OC_6H_4COCH_2CH_2COOH$, выход 84%, т. пл. 148—149°, которую восстанавливают по измененному методу Клемменсена (Martin, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1438) до 4-$CH_3OC_6H_4(CH_2)_3COOH$, выход 92%, т. пл. 62; 5 *г* последней деметилируют кипячением 4 часа с 40 *мл* смеси (1 : 1 по объему) CH_3COOH и 47%-ной HJ; после отгонки р-рителя в вакууме и прибавления воды получают 4-HOC_6H_4-$(CH_2)_3COOH$, выход 94, т. пл. 107—108° (из бзл. + петр. эф.), которую нитруют по методу, указанному для пропильного гомолога (РЖХим, 1957, 54352), до 3,5-$(NO_2)_2$-4-$HOC_6H_2(CH_2)_3COOH$, выход 78%, т. пл. 132—133°; этерификацией получают 3,5-$(NO_2)_2$-4-HOC_6H_2-$(CH_2)_3COOC_2H_5$ (**II**), выход 90%, т. пл. 38°. Р-цией **II** с $CH_3OC_6H_4OH$ через тозилат пиридиния получают 4-(4′-$CH_3OC_6H_4O$)-3,5-$(NO_2)_2C_6H_2(CH_2)_3COOC_2H_5$, выход 70—75%, т. пл. 72—73° (из 70% сп.), который восстанавливают, бисдиазотируют, йодируют, как описано для пропильного гомолога, и получают 4-(4′-$CH_3OC_6H_4O$)-3,5-$J_2C_6H_2(CH_2)_3COOC_2H_5$ (**III**), выход 69%, 4,1 *г* **III** 3 часа кипятят с 25 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* 47%-ной HJ, по охлаждении и прибавлении воды получают 4-(4′-HOC_6H_4O)-3,5-$J_2C_6H_2(CH_2)_3COOH$ (**IV**), выход 96%, т. пл. 223—224°. К 2*г* **IV** в 35 *мл* 33%-ного водн. $C_2H_5NH_2$ при < 20° за 30 мин. прибавляют 8,5 *мл* р-ра J_2 в KJ (1,9 н. в расчете на J_2); после размешивания 1 час. подкисляют 15%-ной HCl, получают **I**, выход 93, т. пл. 195—196° (из водн. ацетона). В. Скородумов

63466. Реакции орто-, мета- и пара-замещения. Сообщение V. Нитрование хлорбензола смесью серной и азотной кислот (2). Сообщение VI. Нитрование хлорбензола смесью азотной кислоты с уксусным ангидридом. Сообщение VII. Нитрование хлорбензола смесью азотной и уксусной кислот. Ивата (オルト，メタ，パラ置換反應. 第 5 報. 硝酸-硫酸混合物によるクロルベンゼンのニトロ化. その 2. 第 6 報. 硝酸-無水酢酸混合物によるクロルベンゼンのニトロ化。第 7 報. 硝酸-氷酢酸混合物によるクロルベンゼンのニトロ化. 岩田榮一），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1333—1339 (японск.)

V. Исследована зависимость нитрования ClC_6H_5 (**I**) от добавок H_2SO_4 при 10 и 30°. При нитровании **I** 1,5 молями 92%-ной HNO_3 добавление 0,15 моля 95%-ной H_2SO_4 почти не меняет соотношения получающихся *о*- и *п*-нитрохлорбензолов (**II** и **III**), которое остается в пределах 35,5 : 64,5 — 33,3 : 66,7, а выход **II** + **III** повышается на 5—24%. В присутствии H_2SO_4 максим. выход **II** + **III** 64,1% достигнут при ведении процесса при 30° в течение 3 час. (без H_2SO_4 выход 37,9%). При постепенном добавлении к **I** смеси 1,5 моля HNO_3 и 5 молей H_2SO_4 время добавления (1—3 час.) почти не сказывается на соотношении **II** и **III**; **III** в смеси 67,8—71,4% (без H_2SO_4 в тех же условиях образуется на 3—4% меньше **III**). При нитровании смесью HNO_3 с 25—100% H_2SO_4 отношение **II** к **III** при 10° уменьшается от 33,2 : 66,8 до 5 : 95, выход **II** + **III** при 25% H_2SO_4 29%, при 75% — 58,4%, при 100% — 51,3%, в последнем случае получают 21,5% смеси динитрохлорбензолов: 89,2% 2,4- и 10,8% 2,6-изомеров (**IV** и **V**). При 30° соотношение **II** и **III** (5,5 : 94,5—7 : 93) не зависит от времени перемешивания, выход **II** + **III** уменьшается от 50 до 43%, выход **IV** + **V** возрастает от 29,5 до 37,5%, соотношение **IV** : **V** 91,6 : 8,4—93,6 : 6,4.

VI. Изучено нитрование **I** смесями HNO_3 с $(CH_3CO)_2O$. Добавление $(CH_3CO)_2O$ (1,5 моля на 1,5 моля HNO_3 и 1 моль **I**) повышает выход **II** + **III** на 30—33% (1—3 часа, 10 и 30°); соотношение **II** : **III** уменьшается от 35 : 65 до 26 : 74. Время добавления нитрующей смеси почти не сказывается на соотношении **II** : **III**. Увеличение кол-ва $(CH_3CO)_2O$ от 0 до 1,5 моля на 1,5 моля HNO_3 и 1 моль **I** (30°, 3 часа) повышает выход **II** + **III** с 38 до 69,5%, а до 3 молей снижает выход до 14,2%; соотношение **II** : **III** уменьшается от 36 : 64 до 27 : 73. Одновременное увеличение кол-ва $(CH_3CO)_2O$ и HNO_3 с 1 до 3 молей на 1 моль **I** повышает выход **II** + **III** с 47,8% до 90,9%, а соотношение **II** : **III** снижается с 27,5 : 72,5 до 25,9 : 74,1.

VII. Изучено нитрование **I** смесями HNO_3 с CH_3COOH. Добавление 0,5 молей CH_3COOH к 1,5 молям HNO_3 и 1 молю **I** приводит к снижению выхода **II** + + **III** на 12—18%, соотношение **II** : **III** уменьшается на 0,1—0,5%. Время добавления не меняет соотношения. Увеличение добавки CH_3COOH до 1,3 моля на 1,5 моля HNO_3 и 1 моль **I** снижает выход **II** + **III** до 8,7%, почти не меняя соотношения **II** и **III**. Вода снижает выход **II** + **III** и повышает соотношение **II** : **III**, а H_2SO_4, $(CH_3CO)_2O$ и Hg^{2+} повышают выход **II** + **III** и снижают **II** : **III**. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 57391. Н. Швецов

63467. Изучение циклизации орто-нитроэтилбензола над хромово-алюминиевым катализатором. Крупенникова К. А., Войцеховская Т. А., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, **22**, 117—120

Исследованы условия циклизации *о*-нитроэтилбензола (**I**) в индол над $K_2OCr_2O_3/Al_2O_3$ в атмосфере N_2 или H_2; в первом случае максим. выход индола достигает 2,74%, при 600°; в атмосфере H_2 выход индола при 550°, объемной скорости **I** 297 *л/час* и соотношении в парах **I** : H_2 = 1 : 1 достигает 5,8%. Опыты проводились по проточному методу в газовой фазе. Д. Витковский

63468. Молекулярные соединения 3,5-динитробензойной кислоты и 4-метил-3,5-динитробензойной кислоты с различными третичными аминами. Феннер (Molekülverbindungen der 3,5-Dinitrobenzoesäure und 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure mit verschiedenen tertiären Aminen. Venner Harry), J. prakt Chem., 1956, **3**, № 1—2, 13—25 (нем.)

Описаны мол. соединения (МС) третичных аминов с 3,5-динитробензойной (**I**) и 4-метил-3,5-динитробензойной (**II**) к-тами и их метиловыми эфирами (МЭ). При взаимодействии эквимолярных кол-в $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**III**), C_5H_5N (**IV**) или хинолина (**V**), с **I** или **II** образуются соответствующие бесцветные соли. При избытке этих аминов обычно образуются окрашенные МС (амин : к-та = 2 : 1). В случае N-этилпиперидина (**VI**) и $(C_2H_5)_3N$ (**VII**) даже при их избытке образуются только аддукты (1 : 1), представляющие собой окрашенные МС. При нагревании 0,8 *г* **IV** и 2,1 *г* **I** выпадает пиридиниевая соль (**VIII**) (1 : 1), т. пл. 170°; при избытке **IV** и последующей отгонке **IV** образуется бесцветный аддукт (2 : 1), т. пл. 128°, который при высушивании теряет **IV**, превращается в **VIII**. Так же из

V и **I** получена хинолиниевая соль **I**, т. пл. 148°, и МС (2 : 1), красные иглы, т. пл. 102°. Нагреванием 2,2 *г* **I** в 10 *мл* **VII** выделено желтое МС (1 : 1), т. пл. 153°. Смесь 4,2 *г* **I** и 50 *мл* **VI** кипятят 6 час., по охлаждении выпадают желто-коричневые кристаллы аддукта (1 : 1), т. пл. 163°. При нагревании 1 *г* **II** с 10 *мл* **IV** образуется пиридиниевая соль, т. пл. 152°. 20 *мл* **VI** и 2 *г* **II** кипятят 1 час; по охлаждении выпадают коричневые кристаллы МС (1 : 1), т. пл. 91°. Из р-ра 4 *г* **I** в 20 *мл* **III** при длительном стоянии в вакуум-эксикаторе выделяются красные кристаллы МС (2 : 1), которые промывают небольшим кол-вом CH_3OH, т. пл. 190°; при промывании большим кол-вом CH_3OH образуется бесцветная соль **I**, т. пл. 115°; при промывании теплым CH_3OH образуется темно-красное МС с МЭ **I** (1 : 1), т. пл. 60°, которое постепенно превращается в МЭ **I**, т. пл. 109°. Аналогично, из **II** и **III** получены красные кристаллы МС (2 : 1), т. пл. 24—30°, превращающиеся в бесцветную соль **II** (**IX**), т. пл. 120°; из **IX** при обработке CH_3OH выделяется МЭ **II**, т. пл. 159° (из воды). Приведены кривые УФ-спектров полученных МС в ацетоне, **III** и **IV**. Обсуждается вопрос о сравнительной стойкости полученных продуктов.

П. Аронович

63469. **Реакция между нитрозобензолом и изопреном. Кодзима** (ニトロソベンゼンとイソプレンの反應. 小島茂樹), 工業化學雜誌. Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 819—820 (японск.)

Реакцией 53,5 *г* C_6H_5NO с 34 *г* изопрена в 150 *мл* C_6H_6 при 5° в течение 2 час. получают 31 *г* 2-фенил-4 (или 5)-метил-3,6-дигидро-1,2-оксазин (**I**), т. кип. 126—130°/12 *мм*. **I** при восстановлении Zn-пылью в CH_3COOH при 20° в течение 45 мин. дает 4-анилино-3 (или 2)-метилбутен-2-ол-1 (**II**), т. кип. 164—167/12 *мм*. При восстановлении **I** кипячением смеси в течение 7 час. образуется 1-фенил-3-метил-2,5-дигидропирролин (**III**), т. пл. 89—90°. Сочетанием **II** или **III** с *n*-$O_2NC_6H_4NH_2$, *м*-$ClC_6H_4NH_2$ или 2,4-$O_2N(CH_3O)C_6H_3NH_2$ получают соответствующие азокрасители (от красного до желтого), пригодные для нейлона, винилона и др. Красители устойчивы к свету, воде и пр.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10966. Katsuya Inouye

63470. **Действие алкоголятов на галоидированные ароматические нитропроизводные I. Действие метанольных растворов щелочных гидроокисей и метилата натрия на *n*-нитрохлорбензол. Ионеску, Фэркэшан** (Acţiunea alcoolaţilor supra nitroderivaţilor aromatici halogenaţi (I) (Acţiunea hidroxizilor alcalini metilalcoolici şi a metilatului de sodiu asupra P-nitro-clorbenzenului). Ionescu Maria, Fărcaşan Marcela), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 1—2, 69—77 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучено получение *n*-$NO_2H_4OCH_3$ (**I**), полупродукта при синтезе плазмохина, действием KOH и CH_3ONa на *n*-$ClC_6H_4NO_2$ (**II**) в CH_3OH. Установлено влияние продолжительности нагревания, общего увеличения загрузки и разбавления CH_3OH водой на выход **I** при действия KOH на **II**. Максим. выход **I** (88%) получен при кипячении 12 час. эквимолярных кол-в компонент. При действии CH_3ONa на **II** наряду с **I** образуются *n,n'*-дихлор-(**III**) и *n,n'*-диметоксиазоксибензол (**IV**). При продолжительном нагревании **III** полностью переходит в **IV**. Установлено: влияние на выход **I** повышения т-ры продолжительности нагревания, увеличения кол-ва р-рителя, общего увеличения загрузки, увеличения кол-ва CH_3ONa. Максим. выход **I** (75%) получен при кипячении 12 час. 0,12 молей **II** с р-ром 7 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH, выход **III** + **IV** составляет в этом случае всего 9%. При использовании 8 *г* Na и кипячении 48 час. образуется 72% **III** + **IV** и лишь 14% **I**. При действии CH_3ONa на *n*-$BrC_6H_4NO_2$ (кипячение 6 час.) образуется только *n,n'*-дибромазоксибензол.

В. Скородумов

63471. **Изомерия и полиморфизм производных халкона. Иимура** (カルコン誘導體の異性と多形. 飯村富士郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 12, 1851—1855 (японск.)

Цис-β-метокси-*n*-нитрохалкон (**I**) получен в 10 полиморфных формах (**а—к**): **а**, т. пл. 67—69° (из CH_3OH) получена по схеме: $C_6H_5CH{=}CHCO\,C_6H_5 \xrightarrow{HNO_3}$ *n*-$O_2NC_6H_4$-$CH{=}CHCOC_6H_5 \xrightarrow{Br_2}$ *n*-$O_2NC_6H_4CHBrCHBrCOC_6H_5 \xrightarrow{CH_3ONa}$ **Iа**; **б**, т. пл. 97°, выпадает при добавлении петр. эфира к р-ру **Iа** в смеси эфира с $CHCl_3$; **в**, т. пл. 90°, получена при кристаллизации **Iа** из CS_2; **г**, т. пл. 78—81°; получена при кристаллизации **Iа** из $CHCl_3$; **д**, т. пл. 55—58°, получена при кристаллизации **Iа** из смеси $CHCl_3$-CCl_4; **е**, т. пл. 132—135° (из CH_3OH), получена по схеме: *n*-$O_2NC_6H_4COCH_2COC_6H_5 \xrightarrow{CH_2N_2}$ **Iе**; выделяется при стоянии (2 месяца) эфирного р-ра **I**; **ж**, т. пл. 117—120°, получена при упаривании эфирного р-ра после отделения **Iе**; **з**, т. пл. 76—79°, осаждена петр. эфиром из маточного р-ра после отделения **Iж**; **и**, т. пл. 57—60°, выделена упариванием маточного р-ра после отделения **Iз**; **к**, т. пл. 88°; выделяются при длительном стоянии маточного р-ра после отделения **Iи**. *Транс*-β-метокси-*n*-нитрохалкон (**II**) получен в виде 5 полиморфных форм (**л—п**): **л**, т. пл. 65,7—67°, получена при облучении (УФ-свет) **Iб**; **м**, т. пл. 107—110°; получена при облучении **Iе**; **н**, т. пл. 70—72°, получена при энергичном облучении **Iе**; **о**, т. пл. 125—128°, получена облучением **Iк**, из маточного р-ра после отделения **IIн** петр. эфиром высажен **IIп**, т. пл. 78—81°. УФ-спектры в гептане для: 1) **Iи** и **Iк**; 2) **Iа** и **Iд**; 3) **Iб**, **Iв**, **Iг** и **Iз**; 4) **Iе**; 5) **Iж** различны для каждой из групп, но одинаковы внутри группы; в спирте: 1) **Iи** и **Iк**; 2) **Iа** и **Iд**; 3) **Iб**, **Iв**, **Iг**, **Iе**, **Iж**, **Iз** различны для каждой из групп, но одинаковы внутри группы; в $CHCl_3$: 1) **Iи** и **Iк**; 2) **Iа**, **Iб**, **Iв**, **Iг**, **Iд**, **Iз**; 3) **Iе** и **Iж** — также различны для каждой из групп, но одинаковы внутри группы. УФ-спектры в спирте различны для групп, но одинаковы внутри группы для: 1) **IIо** и **IIп**; 2) **IIл**; 3) **IIм**: 4) **IIн**. На основании УФ-спектров и ИК-спектров **Iа**, **Iб**, **Iе**, **Iж** и **Iи** приняты за изомерные соединения (конестеллационный тип изомерии), остальные формы являются полиморфами; аналогично изомерами являются **IIл**, **IIм**, **IIн** и **IIо** (**IIп** — полиморф **IIо**).

Л. Яновская

63472. **Реакции с эфирами. II. Органические реакции в жидком аммиаке. IV. О реакционноспособности едких щелочей. (4). Токуяма** (液安中における有機化學反應. 第 4 報. 苛性アルカリの反應性について. その4. エーテルとの反應. その 2. 徳山幹治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 897—899 (японск.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 51215) изучено расщепление нитродифениловых эфиров посредством NaOH в жидком NH_3. Наличие COOH- или CH_3-группы в бензольном кольце, не содержащем NO_2-группы, не влияет на р-цию расщепления: 2-карбоксидифениловый эфир не изменяется при нагревании (125°, 12 час.) с 2 молями NaOH в жидком NH_3. NO_2-группа влияет на р-цию расщепления только в орто- или пара-положении к эфирной связи: 2-нитро-3'-карбоксидифениловый эфир расщепляется в вышеуказанных условиях до *м*-оксибензойной к-ты и *о*-нитрофенола (**I**); 4-нитро-4'карбоксидифениловый эфир до *n*-оксибензойной к-ты и *n*-нитрофенола (**II**); 4-нитро-2-метилдифениловый эфир до **II** и *о*-крезола; 4-нитро-3'-метилдифениловый эфир до **II** и *м*-крезола; 4-нитро-4'-метилдифениловый эфир до **II** и

n-крезола; 3-нитро-2′-карбоксидифениловый эфир не расщепляется в условиях опыта. Бензилфениловый эфир также не изменяется при нагревании с NaOH в жидком NH_3; введение NO_2-группы в бензильное ядро (2- или 4-нитробензилфениловый эфиры) не вызывает расщепления; однако при наличии NO-группы в фенильном кольце эфир расщепляется под действием NaOH и жидкого NH_3: 2-нитрофенилбензиловый эфир дает при этом **I** и бензиловый спирт (**III**), а 4-нитрофенилбензиловый эфир **II** и **III**. В аналогичных условиях 2,4-динитро-4′-хлордифениловый эфир расщепляется до 2,4-динитрофенола и *n*-хлорфенила. На основании полученных результатов автор считает, что хотя NaOH присутствует в жидком NH_3 как соль, по в р-ции с нитродифениловыми эфирами может принимать участие как к-ты или щелочь.

Л. Яновская

63473. **Новые эфиры карбаминовой кислоты, обладающие местноанестезирующим действием. V. Производные 2-окси-4-аминобензойной кислоты. Шабрие, Наже, Джудичелли** (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 5[e] mémoire: Dérivés de l'acide amino-4 oxy-2 benzoïque. Chabrier Pierre, Najer Henry, Giudicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1669—1672 (франц.)

В продолжение работ по поискам новых средств местноанестезирующего действия (МАД) (см. сообщение IV, РЖХим, 1957, 11782) синтезирован ряд карбаматов общей ф-лы 2-HO-4-$ROOCNHC_6H_3COOCH_2CH_2N(R')_2 \cdot HCl$ (**I**), где R = алкил, $N(R')_2 = N(C_2H_5)_2$ или NC_4H_8O; синтез осуществлен по схеме: 2-HO-4-$H_2NC_6H_3COOH$ (**II**) → 2-HO-4 $H_2NC_6H_3COOCH_2CH_2N(R')_2$ (**III**) → →хлоргидрат (ХГ) **III** → **I**. ХГ **III**, $R' = C_2H_5$, получен по ранее описанному методу (Grimme W., Schmitz H., Ber., 1951, **84**, 734), выход 81%, т. пл. 154—155°. 0,25 *г-атома* Na растворяют в 500 *мл* *изо*-C_3H_7OH, при 60—70° прибавляют 0,25 моля **II** и в течение 2 час. 0,25 моля $OC_4H_8NCH_2CH_2Cl$, нагревают при 60—70° 4 часа, фильтруют, отгоняют р-ритель в вакууме, остаток растирают с 100 *мл* воды и получают **III**, $N(R')_2 = OC_4H_8N$, выход 76%; моногидрат т. пл. 85°; безводн., (18 час., 60°, в вакууме над P_2O_5), т. пл. 66° (из *изо*-C_3H_7OH); ХГ, т. пл. 259° (из 80%-ного сп.). К р-ру 0.02 моля ХГ **III** ($R' = C_2H_5$) в 20 *мл* воды при 60° прибавляют 0,02 моля $ClCOOC_7H_{15}$, размешивают 8 час. и через ~ 12 час. упаривают воду в вакууме; остаток растирают с $CH_3COC_2H_5$, получают **I** ($R = C_7H_{15}$, $R' = C_2H_5$) (**Ia**), выход 76%, т. пл. 144° (из $CH_3COC_2H_5$). Аналогично получены **I** ($R' = C_2H_5$); перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): CH_3, 98, 216 (C_3H_7OH); C_2H_5, 31, 160, ($CH_3COC_2H_5$); C_3H_7, 77, 163 ($CH_3COC_2H_5$); C_4H_9, 84, 173 ($CH_3COC_2H_5$); C_5H_{11}, 71, 152 ($CH_3COC_2H_5$); C_6H_{13}, 84, 152 ($CH_3COC_2H_5$); C_8H_{17}, 64, 130 ($CH_3COC_2H_5$); $C_{10}H_{21}$, 58, 125 ($CH_3COC_2H_5$); $C_6H_5CH_2$, 81, 196 (сп.). Из ХГ **III** ($N(R')_2 = NC_4H_8O$), воды и $ClCOOC_5H_{11}$ аналогично получают **I** ($R = C_5H_{11}$, $N(R')_2 = NC_4H_8O$), выход 86%, т. пл. 192° (из $CH_3COC_2H_5$), а также **I**, ($N(R')_2 = NC_4H_8O$), перечисляются те же показатели: CH_3, 44, 251 (80% сп.); C_2H_5, 72, 210 (сп.); C_3H_7, 63, 196 (сп.); C_4H_9, 75, 190 (сп.); C_6H_{13}, 56, 192 ($CH_3COC_2H_5$); C_7H_{15}, 53, 196 ($CH_3COC_2H_5$); $C_6H_5CH_2$, 46, 219 (сп.). Наибольшим МАД обладает **Ia**, в 10 раз более активный, чем ХГ кокаина, но на 25% более токсичный. Обсуждается зависимость МАД от строения **I**.

В. Скородумов

63474. **Новые эфиры карбаминовой кислоты обладающие местноанестезирующим действием. VI. Производные этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты, *n*-аминофенилалкилкетонов и *n*-фенетидина. Наже, Шабрие, Джудичелли, Мабилль** (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 6e mémoire. Dérivés du *p*-aminobenzoate d'éthyle, des *p*-aminophényle alcoyle cétones et de la *p*-phénétidine. Najer Henry, Chabrier Pierre, Giudicelli René, Mabille Philippe), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 471—479 (франц.)

Нагреванием β-хлорэтилового эфира хлоругольной к-ты (**I**) с этиловым эфиром *n*-аминобензойной к-ты (**II**), *n*-аминофенилалкилкетонами (**IIIа — в**; **а** алкил-CH_3, **б** C_2H_5, **в** *н*-C_3H_7), *n*-фенетидином (**IV**) или *n*-(β-N-морфолиноэтокси)-(**Va**) или *n*-(β-диэтиламиноэтокси)-(**Vб**)-анилином синтезированы β-хлорэтиловые эфиры *n*-замещ. карбаниловых к-т (**VIа — ж**), превращенные конденсацией с $NH(C_2H_5)_2$, пиперидином (**VII**) или морфолином (**VIII**) в соответствующие аминоэфиры (**IXа — д**), (**Xа — ж**) и (**XIа, в — ж**) (**XIб** не получен), обладающие местноанестезирующим действием. Конденсация **VIа — г** с аминами сопровождается образованием соответственно N-*n*-карбэтокси-(**XII**), N-*n*-ацетил-(**XIII**), N-*n*-пропионил-(**XIV**) и N-*n*-бутирил-(**XV**)-фенилоксазолидонов-2; при конденсации **VIа** и **VII** кроме **Xа** и **XII** получен также пиперидид 4-карбэтоксифенилкарбаминовой к-ты (**XVI**). При взаимодействии **VIе** с $NH(C_2H_5)_2$ ожидаемый **IXе** не образуется и выделен только N-(4-(β-морфолиноэтоксифенил))-оксазолидон-2 (**XVII**); из **VIж** с $NH(C_2H_5)_2$ получены продукты неустановленного строения. При конденсации **VIе** с **VII** или **VIII** без р-рителя вместо **Xе** и **XIе** получены пиперидид (**XVIII**) и морфолинид (**XIX**) 4-(β-морфолинэтоксифенил)-карбаминовой к-ты. 0,2 моля **II** в 0,3 *л* ацетона и 0,1 моля **I** кипятят 1 час, отделяют хлоргидрат (ХГ) **II**, отгоняют ацетон, остаток растирают с 135 *мл* 10%-ной HCl и получают **VIа**, выход 100%, т. пл. 150° (из сп.). Аналогично из **I** и **IIIа — в** получают (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **VIб**, 100, 127 (из 50%-ного сп.); **VIв**, 97, 147 (из 50%-ного сп.); **VIг**, 100, 137—138 (из абс. сп.); из **I** и **IV** — **VIд**, 98,5, 93. К 0,25 моля **I** в 0,2 *л* метилэтилкетона (**XX**) постепенно при охлаждении приливают 0,25 моля **Va** или **Vб** в 250 *мл* **XX** и через 24 часа отделяют ХГ **VIе**, 96, 175 (из сп.-**XX** (2 : 1)) (**VIе**, т. пл. 98° (из сп.)), или ХГ **VIж**, 96, 198 (из сп.). 0,04 моля **VIа** и 0,16 моля $NH(C_2H_5)_2$ в 60 *мл* C_6H_6 нагревают 10,5 часа при 80—100°, отделяют $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, р-р извлекают 3 н. HCl, вытяжку подщелачивают содой, продукт извлекают эфиром, обрабатывают HCl и получают ХГ **IXа**, выход 1,5 *г*, т. пл. 213° (из абс. сп.); бензольный р-р концентрируют и получают **XII**, выход, 3,15 *г*, т. пл. 115° (из абс. сп.). 0,04 моля **VIа** в 0,6 *л* C_6H_6 и 0,16 моля **VII** кипятят 6,5 часа, отделяют ХГ **VII** и выделяют **Xа**, выход 2,9 *г*, т. пл. 103° (из 40%-ного сп.); ХГ, т. пл. 215°; бензольный р-р оставляют на 12 час., отделяют **XVI**, выход 1 *г*, т. пл. 167° (из сп.), концентрируют и выделяют **XII**, выход 2,25 *г*. 0,04 моля **VIа** в 60 *мл* C_6H_6 и 0,16 моля **VII** кипятят 16 час. и получают **XIа**, т. пл. 118° (из 30%-ного CH_3OH); ХГ, т. пл. 211° (из абс. сп.). 0,02 моля **VIб** в 30 *мл* C_6H_6 и 0,08 моля $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 11 час. при 80—110°, горячую смесь фильтруют, р-р охлаждают, отделяют **XIII**, выход 1,9 *г*, т. пл. 152° (из абс. сп.), фильтрат извлекают 3 н. HCl и получают ХГ **IXб**, выход 0,3 *г*, т. пл. 171° (из абс. сп.). Аналогично из 0,02 моля **VIб** и **VII** (кипячение 18 час.) получают **Xб**, выход 1,5 *г*, т. пл. 104° (из 30%-ного CH_3OH); ХГ, т. пл. 230° (из абс. сп.), и **XIII**, выход 0,7 *г*; из 0,02 моля **VIв** и $NH(C_2H_5)_2$, **VII** или **VIII** — **IXв**, выход 0,3 *г*, т. пл. 74° (из 25%-ного сп.); ХГ, т. пл. 211°, и **XIV**, выход 1,7 *г*, т. пл. 139° (из абс. сп.); **Xв**, выход 1,2 *г*, т. пл. 113° (из 30%-ного сп.), и **XIV**, выход 1,25 *г*; **XIв**, выход 1,15 *г*, т. пл. 158° (из абс. сп.); ХГ, т. пл. 224°, и **XIV**, выход 1,8 *г*; из 0,02 моля **VI—IXг**, выход 0,3 *г*, т. пл.

76° (из петр. эф.); ХГ, т. пл. 175°, и **XV**, выход 0,35 *г*, т. пл. 141° (из абс. сп.); **Xг**, выход 1,35 *г*, т. пл. 84° (из 30%-ного сп.); ХГ, т. пл. 216°, и **XV**, выход 0,5 *г*; **XIг**, выход 0,8 *г*, т. пл. 114° (из 25%-ного сп.); ХГ, т. пл. 206°, и **XV**, выход 1,9 *г*; аналогично из **VIд** получают ХГ **IXд**, т. пл. 166°, ХГ **Xд**, выход 74%, т. пл. 206°, и **XIд**, выход 19%, т. пл. 221—222°. Смесь 0,02 моля **VIе, ж**, 0,08 моля **VII** или **VIII** и 30 *мл* C_6H_6 кипятят 6—8 час. и выделяют (указано в-во, выход в *г* и т. пл. в °С): дихлоргидраты **Xе**, 6,5, 233 (из абс. сп.); **Xж**, 6, 240 (из сп.-CH_3OH); **XIе**, 8,1, 189 (из абс. сп.) или **XIж**, 1,9, 170—171 (из сп.-**XX**). 0,02 моля **VIе** и 0,12 моля $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 20 час. при 110° и выделяют **XVII**, выход 2 *г*, т. пл. 95° (из сп.-изопропилового эф. (**XXI**)); ХГ, т. пл. 221° (из CH_3OH). Из 0,02 моля **VIе** и **VII** или **VIII** в аналогичных условиях получают **XVIII**, выход 2,6 *г*, т. пл. 153° (из абс. сп.), или **XIX**, выход 1,5 *г*, т. пл. 125° (из **XXI**). *n*-$R'C_6H_4NHCOOCH_2$-CH_2R **VI** R = Cl; **IX** R = $N(C_2H_5)_2$; **X** R = N-пиперидил; **XI** R = N-морфолинил; **а** R' = $COOC_2H_5$; **б** R' = $COCH_3$; **в** R' = COC_2H_5; **г** R' = COC_3H_7; **д** R' = OC_2H_5; **е** R' = = $CH_2CH_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$; **ж** R' = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$.

Д. Витковский

63475. Получение *о*-аминофенола. Нисимура (Preparation of *o*-aminophenol. Nishimura Tamio), Kitasato Arch. Exptl. Med., 1954, **27**, № 4, 115—116 (англ.)

В связи с применением *о*-$NH_2C_6H_4OH$ (I) для синтеза антитуберкулезных соединений, а также для получения *о*-аминофенолазотуберкулина, проверен ряд методов получения I и как лучший предлагается следующий: 0,48 моля 2 н. NaOH насыщают H_2S, прибавляют к 0,2 моля *о*-$NO_2C_6H_4ONa$, нагревают 2 часа при ~ 100°, прибавляют 2 *г* С, в охлажд. до ~ 20° фильтрат пропускают CO_2, получают I, выход 50—70%, т. пл. 172—173°, который пригоден для большинства работ.

В. Скородумов

63476. Получение *о*-амино-*n*-октилфенола. Холлингсхед (The preparation of *o*-amino-*n*-octylphenol. Hollingshead R. G. W.), Research, 1957, **10**, № 3, 119 (англ.)

С целью получения по р-ции Скраупа 8-окси-5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-хинолина (I) синтезировали исходный *о*-амино-*n*-октилфенол (II), который получают нитрованием *n*-октилфенола с последующим восстановлением. Попытки получить I из II привели к 8-оксихинолину: происходит отщепление октильной группы. Смесь 100 *г* *о*-нитро-*n*-октилфенола и 100 *г* NaOH в 1 *л* воды при перемешивании нагревают до 70°, добавляют небольшими порциями 250 *г* $Na_2S_2O_4$, еще 30 мин. выдерживают при 70°, охлаждают, полутвердую массу промывают, растворяют в 400 *мл* спирта (уголь), к фильтрату добавляют 200 *мл* конц. HCl, выливают в 1,5 *л* воды, упаривают, удаляя смолу, до 600 *мл*, охлаждают, выход хлоргидрата II 65 *г*, т. пл. 209—211°.

М. Карпейский

63477. Получение *n*-ксилилендиамина каталитическим восстановлением динитрила терефталевой кислоты. Фрейдлин Л. Х., Баландин А. А., Сладкова Т. А., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 5, 880—881

Динитрил терефталевой к-ты (I) гидрируется в диоксане (90—100 *ат*, 100°, 2—2,5 часа) в присутствии NH_3 (15—20% от веса I) над скелетным Ni или Co (5—6 *г* на 0,2 моля I) в *n*-ксилилендиамин (II), выход 68—70%, т. кип. 113°/3,5 *мм*, 122°/5,5 *мм*, дибензольное производное, т. пл. 198° (из диоксана), аддукт с янтарной к-той, т. пл. 231—232°, и моноамин *n*-$NC \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NH_2$, выход 5%, т. кип. 82°/3,5 *мм*, 92°/5 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4925, d_4^{20} 0,9406. Изменение температурного режима заметно влияет на выход продукта; при применении скелетного Fe, полученного выщелачиванием 10%-ным р-ром NaOH 30%-ного сплава Fe-Al, II не был получен.

Д. Витковский

63478. Химия окислительного сочетания *n*-аминодиметиланилина с фенолами. Хюниг, Даум (Über den Chemismus der oxydativen Kupplung von *p*-Amino-dimethylanilin mit Phenolen. Hünig Siegfried, Daum Werner), Liebigs Ann. Chem., 1955, **595**, № 2, 131—159 (нем.)

Изучен механизм образования индоанилиновых красителей (ИАК) на примере р-ции *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NH_2$ (I) с различными фенолами в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ (II). В р-цию вводился I или продукты его дегидрирования — перхлорат красного Вюрстера (III) (радикал-ион) или же хиноидная N,N-диметил-*n*-бензохинондииммониевая соль (IV) (РЖХим, 1956, 16012). Скорость образования ИАК и их выход установлен спектрофотометрически. В качестве р-рителя применялся CH_3OH, при р-ции с IV CH_3CN; конц-ия I, III, IV $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. При р-ции I, III — IV с β-хлор-α-нафтолом (V) при pH 5—6 во всех случаях соответствующий ИАК образуется с почти колич. выходом. При р-ции же с C_6H_5OH через 2 мин. выход ИАК из III 45%, а из IV 76%, что указывает на возможность образования ИАК из I через IV. При окислении I действием II образуется только III, ИАК образуется из V и большого избытка III и в отсутствие II, что свидетельствует о большой роли III при образовании ИАК. Этот вывод подтвержден при изучении р-ции избытка III с *n*-хлорфенолами, где скорость образования ИАК оказалась пропорциональной конц-ии III. Сделано общее заключение, что в слабокислой среде образование ИАК протекает через стадию III, хотя IV и реагирует еще более энергично. В щел. среде картина осложнялась из-за нестойкости III — IV и ИАК (приведены сравнительные данные при различных исходных фенолах), а также из-за легко протекающих окислительных процессов. При окислении избытком II (pH 9,2) I полностью превращается в хинонмоноимидную форму и поэтому возможно, что образование ИАК в щел. среде протекает через IV. В отличие от азосочетания, где фенолы реагируют в виде анионов, ИАК гладко образуются и при применении неспособных к диссоциации фенолов 4-R-2,6-ди-(*трет*-C_4H_9)C_6H_2OH (**VIа — б**) (**а** R = Br; **б** R = CH_2OH), что объясняется р-цией с радикальным III. Р-ция с 2-CH_3-4XC_6H_3OH (**VII**) (X = F) протекает быстрее, чем при X = Cl, BrJ, на основании чего сделан вывод, что при р-ции с *n*-XC_6H_4OH сначала образуется дегидрофенол (ароксирадикал), изомеризующийся в $\dot{X}C_6H_4{=}O$, который затем присоединяет III с образованием в дальнейшем ИАК или лейкокрасителя. Р-ция с фенолами, легко дающими свободные радикалы, напр., с мезитолом (**VIII**), протекает быстрее, чем при X ≡ Cl. Br, J, на основании нестойкого хинамина *n*-$RC_6H_4NH[1,3,5$-$(CH_3)_3C_6H_2{=}O$-$4]$ (**IX**) (R = $(CH_3)_2N$), выделенного в виде перхлората (R = $[(CH_3)_3N^+]ClO_4^-$), строение которого подтверждено ИК- и УФ-спектрами в CH_3OH (приведена кривая). Превращение IX в ИАК обусловлено, по-видимому, окислительным деметилированием, которое сильно ускоряется при избытке II. Подобно мезитолу реагируют 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол. К р-ру 0,7 ммоля **VIа** в CH_3OH прибавляют 1,4 ммоля **III** и 0,5 *г* CH_3COONa, через час разбавляют водой и экстрагируют петр. эфиром ИАК $C_{22}H_{30}N_2O$, очищ. хроматографированием на Al_2O_3, выход 61%, т. пл. 124°. Этот же ИАК получен и из **VIб**, выход при р-ции с **I** 24%, с **III** 10%, с **IV** 27%. **VII** (X = F) получен термич. разложением 2-метил-4-фторанизола с C_5H_5N. HCl (6 час., 190°), выход 80%, т. кип. 83°/9 *мм*, т. пл. 33—34°; фенилкарбамат, т. пл. 145—

145,5°. К 2 *г* **VIII** в 25 *мл* диоксана прибавляют р-р 3 *г* соды в 25 *мл* воды и затем при охлаждении взвесь 670 *мг* **IV** в 20 *мл* CH_3CN и далее 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 20 *г* $NaClO_4$, выход перхлората **IX** 31%, т. пл. 243°. Нагревают 2,5 *г* 3,5-диметил-4-оксибензальдегида и 2,26 *г* **I** в 100 *мл* толуола с отгонкой воды, через 2 часа упаривают до 20 *мл* и отделяют образовавшийся анил (выход 88%, т. пл. 250°), который гидратируют над PtO_2 в спирте, выход 4-HO-3,5-$(CH_3)_2C_6H_2CH_2N$-$HC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* 33%, т. пл. 133° (из CCl_4).

В. Стромский

63479. Четвертичные аммониевые соединения моноарильных эфиров триэтаноламина. Д р е ф а л ь, А л ь б е р т (Quartäre Ammoniumverbindungen von Monoaryläthern des Triäthanolamins. D r e f a h l G ü n t h e r, A l b e r t W a l t e r), J. prakt. Chem., 1956, **4**, № 3, 113—118 (нем.)

С целью получения в-в, обладающих курареподобным действием, синтезированы $(CH_2OHCH_2)_2NCH_2CH_2OR$ (**I**) и $(CH_2OHCH_2)_2NCH_2CH_2OR\cdot R'J$ (**II**). Последние оказывают сильное блокирующее действие на ганглии. При медленном нагревании смешивают 19,3 *г* *n*-ClC_6H_4OH, 15 *мл* $BrCH_2CH_2Br$ и 75 *мл* воды, прибавляют по каплям р-р 4 *г* NaOH в 15 *мл* воды и кипятят 24 часа; перегонкой выделяют *n*-$ClC_6H_4OCH_2CH_2Br$, выход 45%, т. кип. 154°/15 *мм*, т. пл. 40—41°. 10 *г* $C_6H_5OCH_2CH_2Br$, 5,25 *г* диэтаноламина (**III**) и 0,75 *мл* воды осторожно нагревают до начала бурной р-ции, затем кипятят 15 мин., обрабатывают $CHCl_3$, остаток подщелачивают и выделившееся масло перегоняют, выход (**Ia**) ($R = C_6H_5$) 80%, т. кип. 186—189°/1,7 *мм*; пикрат, т. пл. 142° (из воды); ди-*n*-нитробензоильное производное (ДНБ), т. пл. 88° (из CH_3OH). Аналогично получают следующие **I** (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. пикрата, т. пл. ДНБ в °С): *o*-$CH_3C_6H_4$, 80, 185—187/0,4, 153, 70; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 80, 172—177/0,4, 143, —; *n*-$CClC_6H_4$ 82, 186—190/0,6, 148—149, 97—98; *n*-$NO_2C_6H_4$, 85, т. пл. 57—58°, 162, 128. Смесь 12,6 *г* β-$C_{10}H_7OCH_2CH_2Br$, 5,25 *г* **III** и 0,75 *мл* воды нагревают до начала р-ции и кипятят потом 30 мин.; добавлением 20 *мл* $CHCl_3$ выделяют бромгидрат (**Iб**) (R = β-$C_{10}H_7$), выход 80%, т. пл. 111° (из сп.). Действием NaOH бромгидрат превращают в **Iб**, т. пл. 54°; пикрат, т. пл. 152°; ДНБ, т. пл. 97°. Таким же путем получают **I** (R = α-$C_{10}H_7$) в виде жидкости; бромгидрат, выход 80%, т. пл. 167,5°; пикрат, т. пл. 154—155°; ДНБ, т. пл. 117°. К р-ру 8,1 *г* **I** (R = *n*-$NO_2C_6H_4$) в 7,5 *мл* 4 н. HCl прибавляют 200 *мл* воды и 1,5 *г* Pd-черни, обрабатывают 2 часа H_2 при 50° и атмосферном давлении, приливают 7,5 *мл* 4 н. HCl, фильтруют и выпаривают; выделяют дихлоргидрат **I** (R = *n*-$NH_2C_6H_4$), выход 95%, т. пл. 171° (из сп.). Р-р 6,76 *г* **Ia** в 150 *мл* ксилола обезвоживают отгонкой 50 *мл* ксилола, добавляют 8,52 *г* CH_3J, нагревают 4 часа при 95°, декантируют, к маслу добавляют ксилол, оставляют на сутки при ~ 0°, декантируют и растирают остаток с ацетоном; выход **II** ($R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) 70%, т. пл. 69° (из абс. сп.). При синтезе соответствующих йодэтилатов нагревают **I** с C_2H_5J в ксилоле 4 часа при 120°. Этим путем получают следующие **II** (перечисляются R, R', выход в % и т. пл. в °С): C_6H_5, C_2H_5, 40, 108—109; *o*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 70, 98; *o*-$CH_3C_6H_4$, C_2H_5, 40, 114—115; *o*-$CH_3OC_6H_4$, CH_3, 60, 72—73; *o*-$CH_3OC_6H_4$, C_2H_5, 25, 100; *n*-ClC_6H_4, CH_3, 60, 99; *n*-$NO_2C_6H_4$, CH_3, 75, 104; β-$C_{10}H_7$, CH_3, 55, 80,5—81,5; β-$C_{10}H_7$, C_2H_5, 25, 124; α-$C_{10}H_7$, CH_3, 60, 78—79; α-$C_{10}H_7$, C_2H_5, 20, 170.

П. Аронович

63480. Синтез диметилового эфира 6-фенил-3-метил-3-азапимелиновой кислоты. К ё л ь ш, Р о б и н с о н (Synthesis of methyl 6-pehyl-3-methyl-3-azapimelate. K o e l s c h C. F., R o b i n s o n F r a n k l i n M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1211—1213 (англ.)

$CH_3OOCH(C_6H_5)(CH_2)_2N(CH_3)CH_2COOCH_3$ (**I**) синтезирован (для целей синтеза морфина) следующим путем. Обработкой метилениминоацетонитрила (**II**) безводн. HCN в присутствии следов HCl (к-ты) (~20°, 6 суток) получают иминодиацетонитрил (**III**), выход 229 *г* из 245 *г* **II** (очистка осаждением C_6H_6 из этилацетата). С водн. NaCN и HCl (к-той) выход **III** 70%, но выделение его затруднительно. Кипячением с р-ром HCl (газа) в CH_3OH **III** переведен в хлоргидрат диметилового эфира иминодиуксусной к-ты с выходом 87%. Р-р 39,6 *г* последнего в 100 *мл* воды приливают по возможности быстрее (~10 мин.) к охлажд. до 0° смеси 37 *г* $NaHCO_3$ в 120 *мл* воды (с Na_2CO_3 результаты хуже), вносят при —5 ÷ 0° (20 мин.) 34 *г* $C_6H_5CH_2COCl$ (**IV**) и размешивают 1 час. Выход $C_6H_5CH_2CON(CH_2COOCH_3)_2$ (**V**) 84—91%, т. пл. 82—82,5° (из водн. CH_3OH). К суспензии CH_3ONa в 120 *мл* толуола (4,1 *г* Na, 15 *мл* CH_3OH) прибавляют 46 *г* **V**, отгоняют CH_3OH (15 мин.) и отфильтрованный продукт размешивают с разб. HCl. Выход метилового эфира 2,4-дикето-3-фенилпирролидин-N-уксусной к-ты (**VI**; к-та — **VII**) 81%, т. пл. 157—158° (из водн. CH_3OH). Фенилгидразон **VI**, т. пл. 183—184° (разл.). С C_2H_5ONa в толуоле получен этиловый эфир **VII**, т. пл. 149—150° (из этилацетата). Кипячением с 10%-ным NaOH (10 мин.) **VI** гидролизован до **VII**, т. пл. 238—239° (из разб. CH_3COOH и сп.) (гидролиз идет и при стоянии водн. р-ра **V**). При кипячении с р-ром HCl (газа) в CH_3OH (20 мин.) **VII** переходит в **V** (выход 20%). Гидрируют 40 час. 37 *г* **VI** в 200 *мл* CH_3OH с 4 *г* скелетного Ni (50°, 2,1—2,8 *ат*) (спустя 22 часа вносят еще катализатор). Выход метилового эфира 3-фенилпирролидон-2-N-уксусной к-ты (**VIII**; к-та — **IX**) 83%, т. кип. 186—187°/5 *мм*. $n^{26}D$ 1,5378. Горячим 10%-ным NaOH **VIII** гидролизуется до **IX**, т. пл. 62—64° (гидрат, из 50%-ной CH_3COOH), т-ра плавления безводн. **IX** 108—109° (из бзл.). При гидрировании **VI** 1 *экв* H_2 выделен метиловый эфир 4-окси-3-фенилпирролидон-2-N-уксусной к-ты (**X**) (выход 2,8 *г* из 13 *г* **V**), т. пл. 145—146° (из водн. CH_3OH). 2,4 *г* **X** превращают кипячением (25 час.) с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COOH и перегонкой неочищ. продукта (ацетата) при 200—210°/5 *мм* в метиловый эфир 3-фенил-Δ^3-пирролон-2-N-уксусной к-ты (**XI**), выход 0,5 *г*, т. пл. 80—81° (из бзл.). Гидрированием **XI** в CH_3OH со скелетным Ni и затем с Pd получен **VIII**. Р-ции **VI** → **X** → **XI** → **VIII** служат для установления строения **VIII**. Кипятят 7 час. р-р 18,2 *г* **VIII** в 65 *мл* 42%-ной HBr, отгоняют HBr до т-ры кипения р-ра 122°, кипятят еще 1 час и упаривают под вакуумом. Остаток в 35 *мл* воды доводят 10%-ным NaOH до pH 6 и охлаждают при 0°. Выход 6-фенил-3-азапимелиновой к-ты (**XII**) 55%, т. пл. 164—165° (разл.; из воды); 3-бензолсульфонильное производное, т. пл. 148—150° (из бзл.-этилацетата). Кипятят 11 час. 10,1 *г* **XII**, 20 *г* формалина и 50 *г* 90%-ной HCOOH и упаривают в вакууме досуха. Остаток кипятят 1 час с 50 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl (газ), упаривают под вакуумом и приливают 20 *мл* ледяной воды, обрабатывают холодным р-ром NaOH и экстрагируют эфиром, выход **I** 42%, т. кип. 180—185°/10 *мм*, $n^{26}D$ 1,4981; пикролонат, т. пл. 158—159° (разл.; из CH_3OH). Из 47,5 *г* **III** (в 250 *мл* холодной воды с 46 *г* $NaHCO_3$) и 80 *г* **IV** получен N-фенилацетилимидодиацетонитрил (**XIII**), выход 61%, т. пл. 128—129° (из сп. или этилацетата). При попытках гидролиза или алкоголиза CN-групп **XIII** происходит отщепление $C_6H_5CH_2CO$-группы. Циклизация **XIII** по Торпу (CH_3ONa в различных р-рителях) ведет к осмолению; выход 3-фенил-4-иминопирролидон-2-N-ацетонитрила (CH_3ONa в CH_3OH) не более 10%, т. пл. 235—236° (разл.; из

водн. сп.). При нейтр-ции HCl (к-той) реакционной смеси после циклизации **XIII** гидролизуется до амида **VII** (**XIV**), т. пл. 179—180° (из сп.). При действии на 5 *г* **VI** 30 *мл* конц. NH_4OH (~20°, 2 дня) образуется не **XIV**, а 4-амино-3-фенилпирролидон-2-N-уксусная к-та (**XV**) (выход 3 *г*), т. пл. 239—241° (из сп.). Обработкой р-ром HCl (газ) в CH_3OH **XIII**—**XV** переведены в **VI**, HCl (к-той) они гидролизуются до **VII**.

А. Точилкин

63481. Формазаны и тетразены. Часть II. Хауптман, Периссе (Über Formazane und Tetrazene. II. Hauptmann Heinrich, Périssé Augusto Cid de Mello), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1081—1094 (нем.)

При взаимодействии $RC_6H_4CH{=}NNHC_6H_4R^1$ (**I**) с $R^2C_6H_4N_2X$ (**II**) в зависимости от условий образуются формазаны $RC_6H_4C(N{=}NC_6H_4R^2){=}NNHC_6H_4R'$ (**III**) (при pH > 9), тетразены $RC_6H_4CH{=}NN(C_6H_4R')N{=}NC_6H_4R^2$ (**IV**) (при pH 4—8) или азогидразоны $RC_6H_4CH{=}NNHC_6H_3(R')N{=}N(C_6H_4R^2)$-*п* (**V**) (при pH 3) (ср. предыдущую часть РЖХим, 1954, 49683). **IV** расщеплены насыщ. р-рами HCl в спирте на компоненты. Скорость перегруппировки **IV** в **III** зависит от заместителя R и R′ в **I** в пара-положении, при R′ в орто-положении затрудняется образование **IV**, но не **III**. Обсуждается вероятный механизм р-ции. Р-р **II** (R^2 = H, X = CH_3COO) в миним. объеме воды добавлен при 0° к р-ру **I** (R = R′ = H) в спирте, смесь перемешивают 3 часа, при pH 3 получен **V** (R = R′ = R^2 = H), выход 36,6%, т. пл. 167—169°; при pH > 3,85 — **IV** (R = R′ = R^2 = H), т. пл. 90° (приведены pH и выход): 3,85, 30; 6,3, 63,3; 6,9, 66; 7,9, 56,6; при pH 9,5 выделен **III** (R = R′ = R^2 = H), выход 40%, т. пл. 173—175°. К 10 ммолям **I** (R = H, R′ = *п*-C_2H_5O) (**Iа**) в 50 *мл* пиридина добавлен при < 0° р-р **II** (R^2 = H, X = Cl), через ~ 12 час. отделен (0°) **III** (R = R^2 = H, R′ = *п*-C_2H_5O), выход 74%, т. пл. 132,5—133° (из сп.). Аналогично получены следующие **III** при R = H (приведены R^2, R′, выход в %, т. пл. в °С, (в скобках р-ритель): H, *п*-Cl, 25, 164—165 (сп.); H, *п*-NO_2, 46, 172—175 (CH_3OH-ацетон); H, *п*-SO_2NH_2, 37, 214—215 (сп.-ацетон); H, *о*-OC_2H_5, 91, 111—111,5 (сп.); H, *о*-CH_3, 84,5, 155—158 (сп.); H, *о*-Cl, 25,5, 157—159 (сп.); *п*-NO_2 (в виде фторбората), *о*-OC_2H_5, 51,4, 175—176,5 (этилацетат), *п*-NO_2 (фторборат), *о*-CH_3, 36,6, 193—196 (ацетон + диоксан, затем бзл.); H, *о*-NO_2 (фторборат), 10, 143—145 (ацетон-вода, бзл.-CH_3OH), о-NO_2, H (фторборат), 58, 143—146 (CH_3OH, ацетон-бзл.). К 10 ммолям **I** (R = R′ = H) в 200 *мл* спирта добавлен в присутствии CH_3COONa при 0° р-р 10 ммолей **II** (R^2 = H, X = CH_3COO), через час отфильтрован **IV** (R = R′ = R^2 = H), выход 72%, т. пл. 90°, затем 173—175° (из сп.). Аналогично получены следующие **IV** (приведены R, R′, R^2, выход в %, первая т. пл., вторая т. пл. в °С, обусловленная перегруппировкой **IV** в **III**, (в скобках р-ритель)): *п*-OC_2H_5, H, H, (**IV**), 78, 66, 117—120; *п*-CH_3, H, H (**IVб**), 41, 70, 150; H, H, H, 47,7, 84, 155 (сп.); H, H, *п*-CH_3, (**IVв**), 29,1, 65, 132,5—133,5; *п*-CH_3, H, *п*-OC_2H_5, 20,7, 55, 165 (сп.); *п*-Cl, H, H, 79,2, 122, 190; *п*-OCH_3, H, H, 50, 80, 156—158. Тем же методом получены следующие **III** (приведены R, R′, R^2, выход в %, т. пл. в °С): *п*-Cl, H, H, 54,7, 164—165; *п*-NO_2, H, H, 25, 172—175; *п*-SO_2NH_2, H, H, 20, 214—215; H, H, *п*-NO_2, 52,2, 207—209. К взвеси 10 ммолей **IV** (R = R′ = R^2 = H) в 100 *мл* спирта при < 0° добавлен насыщ. р-р HCl в спирте, смесь разбавляют водой, выход **I** (R = R′ = H) 70%, т. пл. 154—156°. Фильтрат разделен на 2 части, к одной добавлены CH_3COONa и анилин, выпадает диазоаминобензол, к другой добавлен избыток NaOH и R-соль, выделена 1-фенилазо-2-нафтолдисульфокислота-3,6. Тем же способом расщеплены **IVа—в** и другие **IV**. В присутствии **I** (R = *п*-NO_2, R′ = H) или β-нафтола **IV** (R = R′ = R^2 = H) перегруппировывается в **III** (R = R′ = R^2 = H). К 10 ммолям **I** (R = H, R′ = *о*-C_2H_5O) в 70 *мл* лед. CH_3COOH добавлено 10 ммолей **II** (R^2 = *п*-NO_2, X = BF_4), через ~ 24 часа отделяют **V** (R = H, R′ = *о*-C_2H_5O, R″ = *п*-NO_2), выход 37%, т. пл. 204—206° (из сп.); из фильтрата добавлением воды осаждено 0,65 *г* $C_6H_5CH{=}NNHC_6H_4NO_2$-*п*, т. пл. 189—191°. Аналогично из **I** (R = H, R′ = *о*-CH_3) получен **V** (R = H, R′ = *о*-CH_3, R″ = *п*-NO_2), выход 38,9%, т. пл. 201—204° (из ацетона-диоксана, затем бзл.).

С. Иванова

63482. К вопросу о зависимости между химическим строением и терапевтическими свойствами. Ирион-Божар, Матти (Contribution à la connaissance des relations existant entre la constitution chimique et les propriétés thérapeutiques. Hurion Beaugeard Nicole, Matti Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1612—1615 (франц.)

В целях изучения антибактериального действия соединений, сходных по характеру функциональных групп с антибиотиками группы тетрациклина, синтезированы: 4,6-динитрорезорцин (**I**), 4,6-диаминорезорцин (**II**), 3-окси-6-амино-1,4-иминохинон (**III**), 2,5-диоксибензойная к-та (**IV**), 3-нитро-**IV** (**V**), ее амид (**VI**) и гидразид (**VII**), 3-амино-**IV** (**VIII**), этиловый эфир циклогексан-2,5-дионкарбоновой-1 к-ты (**IX**), его дитиосемикарбазон (**X**) и дисемикарбазон (**XI**), оксим (**XII**) и тиосемикарбазон (**XIII**) этилового эфира γ-кетопимелиновой к-ты (**XIV**, эф.), пиридазинон-6-пропионовая-3 к-та (**XV**), ее этиловый эфир (**XVI**), амид (**XVII**) и гидразид (**XVIII**). Синтез **I**, **II**, **III**, **IV**, **VIII**, **XII** и **XIV** осуществлен описанными в литературе способами, с небольшими, в некоторых случаях, изменениями. В 10 *мл* HNO_3, *d* 1,52, вносят за 1 час при 18° и хорошем размешивании 10 *г* метилового эфира диацетокси-**IV**, оставляют на 30 мин. при 18° и выливают на лед; осадок нагревают 30 мин. при ~100° с 175 *мл* 1 н. р-ра KOH, подкисляют и извлекают эфиром; получают **V**, выход 35—40%, т. пл. 230° (разл.; из воды). К 5 *мл* конц. NH_4OH прибавляют небольшими порциями 2 *г* метилового эфира **V** (**XIX**), оставляют на 48 час. при ~ 20°, упаривают в вакууме до 1/4 объема и подкисляют 5 н. HCl; получают **VI**, выход 71%, т. пл. 231° (из воды). К р-ру 2 *г* **XIX** в 35 *мл* абс. спирта прибавляют каплями 0,95 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (**XX**), кипятят 1 час, оставляют на 48 час., отделяют осадок, растворяют его в воде и подкисляют разб. CH_3COOH, получают **VII**, выход 77,5%, т. пл. 272° (разл.). Смесь 3,6 *г* Na и 0,36 *г* K распыляют в ксилоле, заменяют последний на безводн. эфир, прибавляют 2—3 капли абс. спирта, вносят по каплям р-р кетоацеталя **XIV** (приготовленный из 18 *г* **XIV**) в эфире, по окончании энергичной р-ции кипятят 3 часа, оставляют на ~ 12 час., выливают в смесь льда и HCl (к-ты) и извлекают эфиром; получают **IX**, выход 69,5%, т. кип. 130°/0,2 *мм*. Из **IX** обычным способом получают **X**, выход 90%, т. пл. 173° (разл.; из водн. ацетона, 1 : 1), и **XI**, выход 57%, т. пл. 245—248° (разл.; из 50%-ного CH_3OH). Из **XIV** получают **XIII**, выход 70%, т. пл. 85° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 10 *г* **XIV** в 10 *мл* абс. спирта каплями прибавляют 2,28 *г* **XX** (с 3 каплями CH_3COOH), кипятят 1,5 часа и отгоняют в вакууме спирт, получают **XVI**, выход 76%, т. пл. 62° (из эф.). При действии 1 моля **XX** на **XVI** или 2 молей **XX** на **XIV** получают **XVIII**, т. пл. 120 или 136° (из сп., диморфизм), выходы соответственно равны 60 и 80%. Р-р 4 *г* **XVI** в 20 *мл* 6 н. р-ра NH_3 в спирте нагревают 6 час. в трубке при 150—155° и упаривают досуха, получают **XVII**, выход 20%, т. пл. 187° (из сп.). Р-р 1 моля **XVI** в 10%-ном р-ре 2 молей KOH оставляют на 3 часа при ~20° и подкисляют, получают **XV**, выход 52%,

т. пл. 184° (из этилацетата). Из перечисленных выше соединений терапевтич. свойствами обладают только **VII**, **XI** и **XVIII**. А. Травин

63483. **Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. II. Акрилонитрил в реакции галоидарилирования. Домбровский А. В., Терентьев А. П., Юркевич А. М.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3214—3218

Проведено систематич. изучение р-ции галоидарилирования $CH_2{=}CHCN$ (**I**) посредством ArN_2X, приводящей к $ArCH_2CHXCN$ (**II**), р-цию катализируют только $CuCl_2$ или $CuBr_2$. В случае *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$ получен низкий выход (11%) 4-$NO_2C_6H_4CH_2CHClCN$ (**IIa**); Cu_2Cl_2, $SnCl_2$, $CoCl_2$ $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$ и $AlCl_3$ не катализируют р-цию. Наряду с **II** получаются галоидарилы (ГА), фенолы и небольшие кол-ва галоидацетона. Повышение т-ры уменьшает выход **II** и увеличивает выход ГА и фенолов: при 7° выход $C_6H_5CH_2CHClCN$ (**IIб**) 40%, при 20° — 18—20%. Присутствие отрицательных заместителей (NO_2) в Ar повышает выход **II**; наибольший выход — при *п*-NO_2, наименьший — при *о*-NO_2. При X = Br выход **II** ниже, чем при X = Cl. Не проходит р-ция без катализатора при УФ-облучении (осмоление). Исследовано влияние добавок CH_3COONa и CaO на р-цию **I** с $C_6H_5N_2Cl$. CH_3COONa увеличивает выход **IIб** с 21,7 до 42,5% и C_6H_5Cl с 1,96 до 35% и одновременно снижает выход C_6H_5OH с 13,8% почти до нуля. При диазотировании исходят из 5 молей HCl (*d* 1,19) или 3 молей HBr (*d* 1,38) на 1 моль $ArNH_2$; $NaNO_2$ растворяют в миним. кол-ве воды. 10,6 *г* **I**, 100 *мл* ацетона, 5 *г* $CuCl_2$ и 27 *г* CH_3COONa охлаждают до 5°, по каплям прибавляют р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 19,6 *г* $C_6H_5NH_2$) (т-ра < 12°); по окончании выделения N_2 (1,5—2 часа) разбавляют водой, экстрагируют эфиром, экстракт промывают содой; перегонкой выделяют C_6H_5Cl (35%), **IIб**, выход 42,5%, и следы C_6H_5OH. Аналогично (без CH_3COONa, 18°) получены: **IIa**, выход 96,5%, т. пл. 110—111° (из CH_3OH), *м*-$NO_2C_6H_4CH_2CHClCN$, выход 50%, т. пл. 83—84°, и *о*-$NO_2C_6H_4CH_2CHClCN$ (при 21°), выход 45%, т. кип. 166—168°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5672, d_4^{20} 1,336. Из 10,3 *г* **I** в 100 *мл* ацетона, 5 *г* $CuBr_2$ и $C_6H_5N_2Br$ (из 19,6 *г* $C_6H_5NH_2$) при 21° получают $C_6H_5CH_2CHBrCN$, выход 32%, т. кип. 114—114,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5719, d_4^{20} 1,380, и 33,5% C_6H_5Br. Аналогично, из 12 *г* **I**, 5 *г* $CuBr_2$ и *п*-$CH_3C_6H_4N_2Br$ (из 19 *г* *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$), 100 *мл* ацетона получают 4-*п*-$CH_3C_6H_4CH_2CHBrCN$, выход 30,2%, т. кип. 121—121,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5620, d_4^{20} 1,345, и 32,5% *п*-$CH_3C_6H_4Br$. Два последних **II** содержат примесь непредельного соединения. Из 5,3 *г* **I** и *п*-NO_2-$C_6H_4N_2Br$ (из 13,5 *г* *п*-$NO_2C_6H_4NH_2$) при —10° получают *п*-$NO_2C_6H_4CH_2CHBrCN$, выход 54%, т. кип. 192—194°/2 *мм*, т. пл. 98,5—99° (из CH_3OH), и 25% *п*-$NO_2C_6H_4Br$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54326.

В. Скородумов

63484. **Изучение карциногенных соединений. Приготовление *п*-монометиламиноазобензола. Фукуи, Нагата, Инамото, Канаи, Китано** (發癌性化合物に關する硏究.第1報.*p*-モノチルアミノアゾベンゼンの合成.福井謙一，永田親義，稲本善昭,金井克至.比野侚男），日本化學雜誌,Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 811—813 (японск.)

Изучено влияние на выход *п*-монометиламиноазобензола (**I**) по р-ции между диазоаминобензолом (**II**), монометиланилином (**III**) и хлоргидратом **III** времени р-ции (при 40° и смеси эквимолярных кол-в **II** и **III** выход **I** достигает 28% после 30 час. ведения р-ции), т-ры (за 2 часа в пределах 5—100° выходы **I** не более 5%), кол-ва **III** (при 20°, 1 час и 60°, 2 часа и использовании 2 молей **III** на 1 моль **II** максим. выход 79%). В оптимальных условиях смесь 30 *г* **III**, 12 *г* **II** и 18 *г* хлоргидрата **III** нагревают 1 час при 35—40°; 3,5 часа при 55—60°, выдерживают 20 час. при обычной т-ре, обрабатывают 10—15%-ной HCl и выдерживают 20 час. при 0°, фильтруют, подщелачивают 10%-ным NH_4OH и получают **I**, выход 78—85%, т. пл. 88° (из сп.); N-ацетильное производное, т. пл. 92°. Аналогично **I** нагреванием 0,02 моля **II** с 0,1 моля моноэтиланилина и 0,02—0,04 моля его хлоргидрата при 40° 1 час, при 60° 4 часа получают *п*-моноэтиламиноазобензол, выход 50%, т. пл. 87° (из сп.).

Л. Я.

63485. **О реакции получения фенилтиогликоль-*о*-карбоновой кислоты при взаимодействии дитиосалициловой кислоты с хлоруксусной кислотой. Горелик М. В.** Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета. Л., 1956, 95—99

Изучена конденсация (*о*-$HOOCC_6H_4S)_2$ (**I**) с CH_2-$ClCOOH$ (**II**) в щел. среде. В качестве побочных продуктов р-ции выделены *о*-$HOOCC_6H_4SO_2CH_2COOH$ (**III**) и *о*-$HOOCC_6H_4SO_2CH_3$ (**IV**). На этом основании установлено, что р-ция идет по ур-нию: **I** (Na-соль) +3 **II** (Na-соль) + 4 NaOH = *о*-$HOOCC_6H_4SCH_2COOH$ (**V**). (Na-соль) + *о*-$NaOOCC_6H_4SO_2Na$ (**VI**) + 3NaCl + $2H_2O$; **VI** конденсируется частично с **II**, образуя **III**, который декарбоксилируется до **IV**. Применяемый в пром-сти метод получения **V** из **I** нецелесообразен, выгоднее предварительное восстановление **I** в *о*-HOOC-C_6H_4SH. Т. Амбруш

63486. **Замещенные дифенилсульфиды и их производные. Часть II. 4-окси-4′-*н*-алкилдифенилсульфиды. Шингте, Наргунд** (Substituted diphenylsulphides and their derivatives. Part II. 4-hydroxy-4′-*n*-alkyldiphenylsulphides. Shingte R. D., Nargund K. S.), Indian J. Pharmacy, 1956, **18**, № 12, 476—478 (англ.)

В поисках новых гермицидных средств получены 4-$HOC_6H_4SC_6H_4R$-4′ (**I**) по схеме: 4-$CH_3OC_6H_4SH$ (**II**) → → 4-$CH_3OC_6H_4SC_6H_4R$-4′ (**III**) → **I**. **II** получают из 4-$CH_3OC_6H_4NH_2$ по ранее описанному методу (Sufer, Hansen, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4100), т. кип. 224—226°. 1 моль 4-$RC_6H_4NH_2$ в 2,5 моля конц. HCl + + два объема воды (при R = C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15} — четыре объема) диазотируют р-ром 1 моля $NaNO_2$, диазораствор малыми порциями прибавляют при 70° к 1 молю **II** в 3 молях 15%-ного NaOH, выдерживают 1 час при 70°, подкисляют, отгоняют с паром **II**, эфиром экстрагируют **III** (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, 245—250/90; C_3H_7, 196—200/60; C_4H_9, 235/45; C_5H_{11}, 238—240/45; C_6H_{13}, 200—205/15, C_7H_{15}, 195—200/15. Так же получены 4-$CH_3OC_6H_4S$-$C_6H_4CH_3$-3′, т. кип. 204/50 *мм*, и 4-$CH_3OC_6H_4SC_6H_4CH_3$-2′, т. кип. 196—200°/45 *мм*. К 0,1 моля **III** в 75 *мл* CS_2 прибавляют 0,15 моля безводн. $AlCl_3$, кипятят 2 часа, удаляют р-ритель, разлагают льдом и HCl (к-той), экстрагируют эфиром, остаток после удаления эфира обрабатывают разб. р-ром NaOH, щел. фильтрат подкисляют, эфиром экстрагируют **I** (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, 248—250/45; C_3H_7, 210—215/45; C_4H_9, 225—226/50; C_5H_{11}, 248—250/45; C_6H_{13}, 195—197/15; C_7H_{15}, 185—190/15. Так же получены 4-$HOC_6H_4SC_6H_4$-CH_3-3′, т. кип. 145—174°/65 *мм*, и 4-$HOC_6H_4SC_6H_4CH_3$-2′, т. кип. 245—250/50 *мм*. В. Скородумов

63487. **Замещенные дифенилсульфиды и их производные. Часть III. *п*-Амино-*п*′-*н*-алкилдифенилсульфоны. Шингте, Наргунд** (Substituted diphenylsulphides and their derivatives. Part III. *p*-amino-*p*′-*n*-alkyldiphenylsulphones. Shingte R. D., Nargund K. S.), Indian J. Pharmacy, 1956, **18**, № 12, 478—481 (англ.)

4-$RC_6H_4SO_2C_6H_4NH_2$-4′ (**I**) синтезированы следующим путем. 4-R-$C_6H_4NH_2$, полученные перегруппировкой

C_6H_5NHR под действием безводн. $CoCl_2$ по ранее описанному методу (Hickinbottom W., J. Chem. Soc., 1937, 1119), превращают в 4-C_6H_4SH (**II**) по методу Лейкарта (J. prakt. Chem., 1890, **41**, 179); **II** с 4-JC_6H_4-NO_2 (**III**) в спирте дают 4-$RC_6H_4SC_6H_4NO_2$-4′ (**IV**), которые окисляют до 4-$RC_6H_4SO_2C_6H_4NO_2$-4′ (**V**), восстановленные в **I.** 0,2 моля 4-$RC_6H_4NH_2$ в 45 *мл* конц. HCl и 90 *мл* воды при 0° диазотируют 15 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, прибавляют 25 *г* CH_3COONa; постепенно выливают в р-р 40 *г* C_2H_5OCSSK в равном объеме воды при 70°, размешивают 2 часа, экстрагируют эфиром, удаляют р-ритель, остаток растворяют в 200 *мл* спирта, прибавляют 25 *г* KOH и 5 *г* глюкозы, кипятят 2 часа, отгоняют ²/₃ спирта, остаток подкисляют разб. H_2SO_4, перегоняют с водяным паром после прибавления небольшого кол-ва Zn-пыли, из отгона эфиром экстрагируют **II**; смешиванием горячего спирт. р-ра **II** с горячим насыщ. $(CH_3COO)_2Pb$ или $HgCl_2$ получают (4-RC_6-$H_4S)_2Pb$ (**IIa**) или (4-$RC_6H_4S)_2Hg$ (**IIб**) (перечисляются R, т. кип. **II** в °C, т. пл. **IIa** и **IIб** в °C (из сп.)): C_3H_7, 210—220, 135, 141; C_4H_9, 234—236, 136, 96; C_5H_{11}, 250—252, 162, 117; C_6H_{13}, 185—187/65 *мм*, 165, 127. К 0,1 моля **II** в 100 *мл* спирта прибавляют 4 *г* NaOH в миним. кол-ве воды, 0,1 моля **III** и кипятят 2 часа, охлаждают льдом, сливают спирт, остаток промывают холодным спиртом, получают **IV** (перечисляются R, т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C): CH_3, 78 (из сп.); C_2H_5, 120/15; C_3H_7, 130/15; C_4H_9, 141/15; C_6H_{13}, 161/15. 0,1 моля **IV** в 100 *мл* CH_3COOH и 40 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают при ~ 100° 3 часа, прибавляют ледяную воду, получают **V** (перечисляются R, т. пл. в °C (из водн. сп.)): CH_3 144; C_2H_5, 141; C_3H_7, 138; C_4H_9, 134; C_6H_{13}, 124. К 120 *г* $SnCl_2$ в 120 *мл* конц. HCl порциями прибавляют 0,1 моля **V** и нагревают при ~ 100° пока **V** не перейдет в р-р, фильтрат выливают в охлажд. льдом 480 *мл* 50%-ного NaOH, получают **I** (перечисляются R, т. пл. хлоргидрата **I** в °C, т. пл. ацетильного производного **I** в °C, т. пл. бензоильного производного **I** в °C): CH_3, — (основание, т. пл. 170°, из сп.), 110, 190; C_2H_5, 174, 165, 149; C_3H_7, 180, 96, 145; C_4H_9, 186, 90, —; C_6H_{13}, 83, —, 153. В. Скородумов

63488. Кетовинилирование тиофенолов. Кочетков Н. К., Виноградова В. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 460—464

Разработан метод синтеза RCOCH=CHSAr (**I**) взаимодействием RCOCH=CHCl с ArSH в щел. среде. **I** не вступают в диеновый синтез, что объясняют сильным сопряжением свободных электронных пар серы с двойной связью. Показано, что **I** при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином дают гидразоны и не циклизуются в производные пиразола. Взаимодействие **I** с NH_2OH приводит к образованию α- и γ-арилизоксазолов. Легко протекает гидролиз **I** в кислой и щел. среде с образованием тиофенола. К 29 *г* C_6H_5SH в р-ре 13 *г* NaOH в 52 *мл* воды при перемешивании прибавляют 27,4 *г* CH_3COCH=CHCl, перемешивают 5 час., верхний слой отделяют, водн. извлекают эфиром, экстракт соединяют с основной порцией в-ва, получают **I** (R = CH_3, Ar = C_6H_5), выход 55%, т. кип. 126—129°/2 *мм*, т. пл. 30°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 136—138° (из сп.). Аналогично с колич. выходом получают следующие **I** (приводятся R, заместитель в Ar, т. пл. в °C): C_6H_5, —, 79,5—80,5 (из петр. эф.); CH_3, *n*-CH_3, 60,5—61,5 (из петр. эф.); C_6H_5, *n*-CH_3 (**Ia**), 85,5—86,5 (из петр. эф.); C_6H_5, *n*-NO_2, 138—138,5 (из сп.); C_3H_7, —, — (выход 86%, т. кип. 126—128°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5922, d_4^{20} 1,0740). К 12,7 *г* **Ia** в 150 *мл* CH_3OH добавляют 4,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 50 *мл* CH_3OH, кипятят 8 час., через ~ 12 час. (~ 20°) выливают в воду, получают фенилизоксазол (**II**), выход 48%, т. кип. 81—83°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5822, d_4^{20} 1,1370. При обработке 1,73 *г* **II** посредством C_2H_5ONa получают 0,98 *г* $C_6H_5COCH_2CN$, что соответствует содержанию 57% α-изомера **II**. М. Карпейский

63489. Реакции диацилпероксидов. I. Действие перекиси бензоила на тиобензанилид и N-бензилтиобензамид. Ходосан (Sur les réaction des diacylperoxydes. (I). L'action du peroxyde de benzoyle sur le thiobenzanilide et le N-benzyl-thiobenzamide. Hodosan F.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 633—639 (франц.)

Исследованы р-ции тиобензанилида (**I**) или N-бензилтиобензамида (**II**) с перекисью бензоила (**III**). При взаимодействии **I** с 1 молем **III** в C_6H_6 (18 час., 20°) получены (указано в-во, выход в %): бензанилид (**IV**) 20; *бис*-(α-фенилиминобензил)-дисульфид (**V**), 25; *бис*-(α-фенилиминобензил)-сульфид (**VI**), 5 и C_6H_5COOH (**VII**), 55 (из расчета на **III**); при увеличении продолжительности р-ции до 14 дней образуются **IV**, 23, **VI**, 15, **VII**, 60 и N-фенилдибензамид (**VIII**), 8; в тех же условиях, но в присутствии дихлоруксусной к-ты (**IX**) (20 час., 20°) получены **IV**, 35, **VII**, 85 и N-фенил-N-дихлорацетилбензамид (**X**), 48; в CH_3COOH без C_6H_6 (3 часа, 20°) — **IV**, 70 и **VII**, > 60; без р-рителя — **IV**, 5, **VII**, > 46 и **VIII**, 78. При взаимодействии **II** с 1 молем **III** в C_6H_6 (24 часа, 20°) получены N-бензилбензамид (**XI**), 7,5, т. пл. 104—105° (из сп.), N-бензилдибензамид (**XII**), 15, т. пл. 105—107° (из сп.) и **VII**, 62; в C_6H_6 в присутствии **IX** (20 час., 20°) — **XI**, 67 и **VII**, 71; в CH_3COOH (3 часа, 20°) — **XI**, 70 и **VII**, > 60; без р-рителя — **XII**, 77 и **VII**, 41. **V**, по-видимому, является промежуточным продуктом в образовании **VIII** и **X**, так как **VII** образуется в аналогичных условиях при р-ции **V** с **III**, а **X** — при р-ции **V** с **IX** или **VII**, причем в последнем случае **V** частично превращается в **I. IV** и **XI** нагреванием с $CHCl_2COCl$ превращены в N-фенил- (т. пл. 130—131° (из сп.)) и N-бензил- (т. пл. 57—58° (из сп.))-N-дихлорацетилбензамиды. Предложен свободно радикальный механизм описанных р-ций. К охлаждаемому р-ру 24 *г* **III** в 0,4 *л* C_6H_6 приливают в атмосфере N_2 21 *г* **I** в 0,6 *л* C_6H_6, оставляют на 18 час. при 20°, извлекают р-ром $NaHCO_3$ **VII**, отгоняют C_6H_6, остаток растирают с 80 *мл* лигроина, фильтруют, продукт размешивают с 25 *мл* спирта, из р-ра выделяют **IV**, нерастворившееся в-во нагревают 45 мин. с 75 *мл* спирта, отделяют **VI**, т. пл. 208—210° (из бзл.), р-р упаривают досуха и получают **V**, т. пл. 104—105°. К смеси 2,1 *г* **I** и 0,8 *г* **III** добавляют в атмосфере N_2 (15 мин., 98—100°) 1,6 *г* **III**, нагревают 15 мин., продукт растворяют в эфире, извлекают **VII** р-ром $NaHCO_3$, отгоняют эфир и получают **VIII**, т. пл. 163—164° (из сп.); из маточного р-ра выделяют **IV**. Аналогично получают **XII**, т. пл. 105—107° (из сп.). К 4,3 *г* **I** в 120 *мл* C_6H_6 добавляют 6,8 *мл* **IX**, приливают в N_2 4,9 *г* **III** в 73 *мл* C_6H_6 и через 20 час. выделяют **IV**, **VII** и **X**, т. пл. 130—131° (из сп.). Д. Витковский

63490. Взаимодействие диазосоединений с сульфаминовой кислотой и ее производными. IV. О диазониевых солях метиларилтриазен-N-сульфокислот. Завельский Д. З., Лишневская Л. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 388—398

При взаимодействии метилсульфаминовой к-ты (**I**) с р-рами хлористых арилдиазониев (**IIa—г**, **а** арил 4-$NO_2C_6H_4$; **б** 3-$NO_2C_6H_4$; **в** 2-$NO_2C_6H_4$; **г** 2,4-$ClC_6H_3NO_2$) в кислой среде образуются соединения, для которых предположено строение соответствующих арилдиазониевых солей (**IIIa—г**) 1-арил-3-метилтриазен-3-сульфокислот (**IVa—г**) RN=NN$(CH_3)SO_2ON_2R$. **IIIa, б** неустойчивы при освещении, нагревании или хранении, но могут быть выделены в кристаллич. виде, в то время как **IIIв, г** тотчас по образовании осмоляются, причем в продуктах разложения обнаруживаются H_2SO_4 и 2-нитро- или 4-нитро-2-хлоранилины.

Строение **IIIа, б** подтверждено анализами и их образованием при р-ции обмена между **IIа, б** и К-солями **IVа, б.** К р-ру 7,9 *г* К-соли **I** в 30 *мл* воды добавляют CH_3COOH до pH 3, приливают при —2° р-р **IIа** (из 6,9 *г* 4-нитроанилина), доведенный добавлением CH_3COOH до pH 3, размешивают и отделяют **IIIа,** выход 2,95 *г*, который кристаллизуют из нагретой до 30—35° воды. К взвеси 1,49 *г* **IVа** в 40 *мл* воды приливают р-р **IIа** и получают **IIIа.** Аналогично получают **IVб.** Сообщение III см. РЖХим, 1955, 37255.

Д. Витковский

63491. К вопросам сульфирования в ароматическом ряду. Лукашевич В. О., Докл. АН СССР, 1957, **112,** № 5, 872—875

Предположено, что в процессах сульфирования ароматич. соединений важную роль играют смешанные ангидриды $ArSO_2 \cdot O \cdot SO_2OH$ (**I**), образующиеся в результате присоединения SO_3 к $ArSO_2OH$ и дающие с $ClSO_3H$ сульфохлориды (СХ), а с исходными в-вами — сульфоны (С). Действительно при р-ции C_6H_6, 4-ClC_6H_5, 4-BrC_6H_5, 4-JC_6H_5, 3,4-$Cl_2C_6H_4$, 2,4-$Cl_2C_6H_4$, 2,5-$Cl_2C_6H_4$, 3,4-$Br_2C_6H_4$ и 2,4-$Br_2C_6H_4$ с ~ 3—5 молями $ClSO_3H$ при т-рах, близких к 0°, получаются 40—60% сульфокислот (СК), 6—40% С и 16—22% СХ; в то время как при замене части $ClSO_3H$ на H_2SO_4, разрушающую **I,** часть исходных в-в возвращается неизменной, а выходы СХ и С резко снижаются; такое же снижение выходов СХ и С наблюдается при применении (при прочих равных условиях) $ClSO_3H$, содержащего HCl, также разрушающего **I.** Сульфирование олеумом, по-видимому, происходит также через образование **I.** Промежуточное образование **I** объясняет образование ангидридов СХ при сульфировании некоторых галоидзамещ. бензола избытком олеума: $I + ArSO_3H \rightleftarrows ArSO_2 \cdot SO_2$-$Ar + H_2SO_4$.

Д. Витковский

63492. Изучение цветных компонентов для субтрактивной цветной фотографии. VI. Синтез производных бензоилацетанилида, содержащих сульфамидную группу. Кунимминэ (減色法天然色寫眞用發色劑に關する硏究.第 6 報. N[4] Benzoylacetylsulfanilamide 誘導體の合成 . 國峰登), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76,** № 8,910—911 (японск.; рез. англ.)

Действием $ClSO_2OH$ на бензоилацетанилид синтезирован *n*-$(C_6H_5COCH_2CONH)C_6H_4SO_2R$ (**I**) (R = Cl), выход 70%, т. пл. 148—149°. Конденсацией **I** (R = Cl) с аминами получены следующие в-ва (указан R в **I**, т. пл. в °С): NH_2, 207—208; NHC_6H_5, 163; $N(CH_3)C_6H_5$, 152—153; 2-бензтиазолиламин, 218—220; 4-фенил-2-тиазолиламин, 193—194; бензимидазолиламин, 205—206; *n*-$NHC_6H_4OC_{12}H_{25}$-*н*, 140—141. Исходный *n*-$C_{12}H_{25}OC_6H_4$-NH_2 получен восстановлением соответствующего нитросоединения; хлоргидрат, т. пл. 110°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 28981.

Я. Комиссаров

63493. Хинонимиды. XLIII. Реакция *о*-хинондибензолсульфонимидов. Адамс, Де-Янг (Quinone imides. XLIII. The reactions of *o*-quinonedibenzenesulfonimides. Adams Roger, DeYoung Edwin L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 2, 417—419 (англ.)

При взаимодействии 4-хлор- (**I**) или 4-метил-(**II**)-*о*-хинондибензолсульфонимидов с HN_3, бензолсульфиновой к-той (**III**) или ацетилацетоном (**IV**) образуются аддукты (**Vа—в**) и (**VIа—в**). **Vа** и **VIа** восстановлены $Na_2S_2O_4$ в амины (**Vг**) и (**VIг**), гидролизованные соответственно в 2-хлор-1,4,5-триаминобензол (**VII**) и 3,4,5-триаминотолуол (**VIII**), полученные также восстановлением 3-хлор-4,6-динитроанилина (**IX**) или 2-амино-4,5-динитротолуола (**X**) над Pt (из PtO_2). Для сравнения 4-хлор-2,6-динитроанилин и 4-амино-3,5-динитротолуол восстановлены в 5-хлор-1,2,3-бензолтриамин, т. пл. 115° (разл., из бзл.), и 3,4,5-толуолтриамин, т. пл. 105° (из бзл.). Строение **Vб** и **VIб** подтверждено данными ИК-спектра; строение **Vв** и **VIв** принято по аналогии. **VIв** гидролизован 5%-ным р-ром NaOH в монокетон (**XI**), т. пл. 125—126° (из CH_3OH). При действии нитрометана в присутствии CH_3ONa или циклопентадиена (**XII**) в $CHCl_3$ **I** и **II** димеризуются в (**XIII**) или (**XIV**), строение которых подтверждено данными ИК-спектров. Тиофенол не присоединяется к **I** и **II.** К р-ру 2 *г* **I** или **II** в 0,1 *л* CH_3COOH добавляют 0,49 *г* NaN_3 в 6 *мл* воды, размешивают 15 мин., выливают в 0,2 *л* воды и отделяют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С (из петр. эф.-этилацетата)): **Vа** 68, 124 (разл.) или **VIа**, 72, 151—152 (разл.). 5 *г* **I** или **II** в 15 *мл* CH_3COOH и 2,14 *г* **III** кипятят и получают **Vб**, выход 40,3%, т. пл. 187 (из сп.), или **VIб**, выход 66%, т. пл. 194—195° (из сп.). 5 *г* **I** или **II** в 40 *мл* диоксана, 1,87 *г* **III** и 40 *мг* CH_3ONa оставляют на 7 дней при 20°, выливают в 0,3 *л* петр. эфира и отделяют **Vв**, выход 16%, т. пл. 180—181° (из сп.), или **VIв**, выход 40%, т. пл. 197—198° (из сп.). К 1,5 *г* **Vа** или **VIа** в 0,1 *л* кипящего 2%-ного р-ра NaOH постепенно добавляют 3 *г* $Na_2S_2O_4$, кипятят 1 час, подкисляют и получают **Vг**, выход 92%, т. пл. 216—217° (разл., из сп.), или **VIг**, выход 71%, т. пл. 205—206° (из сп.). 1 *г* **IX** или **X** в 0,1 *л* CH_3COOH восстанавливают над Pt (из PtO_2) и выделяют **VII**, выход 70%, т. пл. 118° (разл., из бзл.), или **VIII**, выход 72%, т. пл. 140° (разл., из бзл.). 5 *г* **I** или **II** в 50 *мл* диоксана, 1,32 *г* CH_3NO_2 и 40 *мг* CH_3ONa оставляют на 2 недели при 20°, выливают в 0,4 *л* петр. эфира и получают **XIII**, выход 50%, т. пл. 186° (из сп.), или **XIV**, выход 50%, т. пл. 145° (из сп.). 1,5 *г* **I** или **II** в 0,1 *л* $CHCl_3$ и 2 *мл* **XII** оставляют на 3 дня при 20° и выделяют **XIII**, выход 33%, или **XIV**, выход 67%. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение XLII см. РЖХим, 1957, 54366.

R', R, $NHSO_2C_6H_5$, $NHSO_2C_6H_5$ **V, VI, XI**; R'=C, R'=C, R, R', R', R **XIII, XIV**

V R = Cl; **VI** R = CH_3; **а** R' = N_3, **б** R' = $SO_2C_6H_5$, **в** R' = $CH(COCH_3)_2$, **г** R' = NH_2; **XI** R = CH_3, R' = CH_2COCH_3; **XIII, XIV** R' = $NSO_2C_6H_5$; **XIII** R = Cl; **XIV** R = CH_3

Д. Витковский

63494. Восстановление сульфохлоридов 2,3-диарилиндонов. Иванов, Кунчев (On the reduction of sulphochlorides of the 2,3-diarylindones. Ivanov Chavdar P., Kunchev Eugene D.), Докл. Болгар. АН, 1956, **9,** № 2, 27—30 (англ.; рез. русск.)

Изучались продукты восстановления 2-(*n*-хлорсульфонилфенил)-3-фенил- и 3-*n*-толилиндона (**I** и **II**). К смеси 1 *г* **I** в 15 *мл* спирта и 1,4 *г* Zn-пыли добавляют по каплям при 60° конц. HCl до растворения Zn, разбавляют водой, получают 2-(*n*-меркаптофенил)-3-фенилгидриндон (**III**), выход 78,3%, т. пл. 63—64°; **III** при нагревании или действии воздуха окисляется до *n,n'*-*бис*-(3-фенилиндонил-2)-дифенилдисульфида (**IV**), т. пл. 133—134° (из ацетона-сп.). При восстановлении **I** в тех же условиях, но при ~ 20°, образуется 2-(*n*-меркаптофенил)-3-фенилиндон (**V**), т. пл. 80—85°, который на воздухе также превращается в **IV. V** извлекают из реакционной смеси эфиром, вытяжку обрабатывают р-ром щелочи, подкисляют, извлекают эфиром, упаривают, сушат в токе CO_2, нагревают до 140—180° с C_6H_5COCl, получают S-бензоилпроизводное **V** (**Vа**), выход 30%, т. пл. 111—112° (из сп.). **V** нагревают 90 мин. (~100°) с небольшим избытком CH_2Cl-COOH в щел. среде, подкисляют, извлекают эфиром, упаривают, обрабатывают CH_3OH, получают 2-(*n*-карбоксиметилтиофенил)-3-фенилиндон, т. пл. 151—151,5° (из CH_3OH). При восстановлении **II** (60°) выделены

н-толиланалоги **IV** и **IVa**, т. пл. соответственно 165—167° и 123—125°. Т. Амбруш

63495. Катализируемое кислотами расщепление замещенных циклопентандиолов-1,3. I. 1,3-дифенил-1,3-диокси-2,2-диметилгидринден. Братчер, Ченчи (The acid catalyzed cleavage of a substituted cyclopentane-1,3-diol. I. 1,3-diphenyl-1,3-dihydroxy-2,2 dimethylhydrindene. Brutcher Frederick V., Jr, Cenci Harry J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1543—1545 (англ.)

Установлено, что 1,3-дифенил-1,3-диокси-2,2-диметилгидринден (I), полученный описанным ранее методом (Geissman T. A. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 3354), при нагревании с $KHSO_4$ (8 час. при 150—160°) расщепляется с образованием *о*-$C_6H_5COC_6H_4$—$C(C_6H_5)=C(CH_3)_2$ (II), строение которого подтверждено образованием ацетона и *о*-дибензоилбензола (выход 26%, т. пл. 143,5—145°) при озонолизе в $CHCl_3$, а также наличием в ИК-спектре II полосы, характерной для CO-группы, сопряженной с ароматич. ядром. Предложен механизм расщепления I. Приведены ИК-спектры I и II. С. Кустова

63496. Изучение производных флуорена. VI. Синтез 2,7-дизамещенных флуорена. Хаяси, Исикава (フルオレン誘導體の研究．第6報．フルオレンの2,7-ジ置換誘導體の合成．林茂助，石川延男)，有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth.Chem. Japan, 1955, **13**, № 4, 171—174 (японск.)

К 50 *г* 2-ацетамидофлуорена в 200 *мл* лед. CH_3COOH добавляют за 15 мин. при 35—40° 24 *г* HNO_3 (*d* 1,41), перемешивают 30 мин. при 40°, получена с выходом 87% смесь 2-ацетамидо-3- и 2-ацетамидо-7-нитрофлуорена. Смесь омыляют кипячением в 2 *л* спирта с 100 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,18) в течение часа, отгоняют 1,5 *л* спирта, добавляют 0,5 *л* воды, на другой день получают смесь 2-амино-3-(I) и 2-амино-7-нитрофлуорена (II) с общим выходом 86%. I и II разделяют на основе плохой растворимости I в разб. H_2SO_4, выход I 43%; из маточных р-ров добавлением NH_4OH выделен II, выход 40,4%, т. пл. 228—229° (из C_6H_5Cl). К 10 *г* II в 40 *мл* 93%-ной H_2SO_4 прибавляют 3,2 *г* $NaNO_2$ и 20 *мл* H_2SO_4, через час выливают в ледяную воду, получен сульфат диазосоли, т. пл. 133—134° (разл.). Водн. р-р соли нагревают 1 час при 85—90°, кипятят 10 мин., выделен 2-окси-7-нитрофлуорен (III), выход 90%, т. пл. 249—250° (из сп.); ацетат, т. пл. 194—195° (из лед. CH_3COOH). 3 *г* III в 50 *мл* спирта кипятят 2 часа с р-ром 12 *г* $SnCl_2$ в 12 *мл* HCl (*d* 1,18), добавляют 6 *мл* 50%-ной H_2SO_4, выпавший сульфат растворяют в 50 *мл* воды, подщелачивают NH_4OH, получен 2-окси-7-аминофлуорен, выход 81%, т. пл. 272—273°; хлоргидрат, т. пл. 290—295° (разл.); 7-ацетамидопроизводное, т. пл. 230—232°. 5 *г* II диазотируют, сульфат диазониевой соли нагревают с $Cu_2(CN)_2$ (из 11 *г* KCN в 150 *мл* воды) при 70—75° (20 мин.), до 95° (20 мин.), при 95° (15 мин.), извлекают горячим C_6H_5Cl 2-циан-7-нитрофлуорен (IV), выход 54%, т. пл. 281—282° (из пиридина); омыление IV кипячением 1 час с 70%-ной H_2SO_4 приводит к 7-нитрофлуоренкарбоновой-2 к-те, выход 65%, т. пл. > 340° (из $C_6H_5NO_2$). По р-ции Зандмейера из диазотированного II получен 2-хлор-7-нитрофлуорен, выход 94%, т. пл. 241—241,5° (из C_6H_5Cl). Аналогично получен 2-йод-7-нитрофлуорен, выход 94%, т. пл. 244—245° (из C_6H_5Cl). Сообщение V см. РЖХим, 1957, 8018. Л. Яновская

63497. Восстановление β-алкилнафталинов. Бейли, Смит, Стейвли (The reduction of β-alkylnaphthalenes. Bailey A. S., Smith J. C., Staveley C. M.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2731—2733 (англ.)

С целью изучения направленности р-ции проведено гидрирование 2-алкилнафталинов (алкилы: CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9), полученных из соответствующих ацильных производных восстановлением по Кижнеру — Хуанг — Минлону в их тетрагидропроизводные. Р-ция проводилась на Cu/Cr-катализаторе (1 ч. на 5 ч. углеводорода), исключающем образование декалинов, при 150—220° в C_2H_5OH. Методом сравнения показателей преломления и ИК-спектрами (более точно) показано, что во всех случаях образуется смесь 2- и 6-алкилтетралинов, содержащая 60—65% 6-изомера. На примере 2-этилнафталина подтверждены данные Lévy (Ann. Chim., 1938, **9**, 5) об образовании при восстановлении Na в *н*-$C_5H_{11}OH$ дигидропроизводных, гидрирование которых на $Pt/SrCO_3$ при ~ 20° привело к смеси 2- и 6-этилтетралинов, содержащей 52—58% 6-изомера. А. Семеновский

63498. Синтез и фармакологическое действие производных тетралина. III. Фудзимура, Сугии, Суга, Исикава (テトリン誘導體の合成並びに藥理學的研究．第3報．藤村一，杉井通泰，菅政二郎，石川正昭)，藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 10, 1151—1153 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы гидантоиновые и тиогидантоиновые производные тетралина. Из тетралина и $C_6H_5CH_2COCl$ под действием $AlCl_3$ получают $ArCOCH_2C_6H_5$ (Ar = = *ar*-β-тетралил), т. пл. 82—84°, 60 *г* которого при помощи SeO_2 окисляют в $ArCOCOC_6H_5$ (I), выход 45 *г*, т. пл. 72—74°. Из 16 *г* I действием $(NH_2)_2CO$ в присутствии KOH получают $ArC(C_6H_5)NHCONHCO$, выход 10 *г*, т. пл. 241—243°, 6,1 *г* которого метилируют $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии 5%-ного NaOH до $ArC(C_6H_5)$-$NHCON(CH_3)CO$, выход 6,3 *г*, т. пл. 215—217°. Действием $(NH_2)_2CS$ на 6 *г* I получают $ArC(C_6H_5)NHCSNHCO$ (II), выход 4 *г*, т. пл. 208—210°. Из 15 *г* I и $CH_3NHCSNH_2$ получают $ArC(C_6H_5)NHCSN(CH_3)CO$, выход 8 *г*, т. пл. 190—191°. II обладает антиконвульсивной активностью (электрошок) в дозах, близких LD_{50}. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 57488. В. Скородумов

63499. Внутримолекулярное ацилирование при помощи полифосфорной кислоты. Сингх, Виг (Intramolecular acylation with polyphosphoric acid. Singh Sujan, Vig O. P.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 7, 403 (англ.)

Вопреки прежнему сообщению (Mosby, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2564) о перегруппировке, происходящей при циклизации 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3CH(CH_3)CH_2CH_2$-$COOH$ (I) под действием полифосфорной к-ты (II), нагреванием 2 часа при ~100° 1 *г* I с 25 *г* P_2O_5 в 16 *мл* 85%-ной H_3PO_4 получают 0,85 *г* 4,5,7-триметилтетралона; семикарбазон, т. пл. 231°, идентичен семикарбазону кетона, полученного внутримолекулярной циклизацией хлорангидрида II под действием $AlCl_3$. Аналогично из $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$ и 3-$CH_3C_6H_4CH$-$(CH_3)CH_2CH_2COOH$ получают 4-метилтетралон и 4,6-диметилтетралон с выходом 92 и 94% соответственно. В. Скородумов

63500. О нитровании 1-*н*-бутилнафталина. Сергиевская С. И., Сафонова Т. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 421—428

При нитровании 1-*н*-бутилнафталина (I) HNO_3 (*d* 1,4) при —10° получается смесь 4-нитро-(II) и незначительного кол-ва 4,5-динитро-(III) 1-*н* бутилнафталинов; при 40° или при нитровании I HNO_3 (*d* 1,5) выход III значительно повышается, а при 20—30° и применении HNO_3 (*d* 1,5) образуются III и 2,4,5-тринитро-1-*н*-бутилнафталин (IV). Строение II и III подтверждено окислением 11—17%-ной HNO_3 (7—8 час., 175—180°) в 4-нитро-(т. пл. 222—223°) и 4,5-динитро-(т. пл. 264—265°)-α-нафтойные к-ты; строение IV — его образованием при нитровании III и цветной р-цией

Томпсона. II при —10° нитруется HNO_3 (*d* 1,5) в III, а при 20—30° — в IV; III при 25° (HNO_3, *d* 1,5) также дает IV. К 40 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) добавляют (20 мин., —10°) 20 *г* I, перемешивают 20 мин., выливают в воду, продукт извлекают эфиром, перегоняют, хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3 и вымывают II, выход ~ 18 *г*, т. кип. 142—143°/1 *мм*, 132—133°/0,5 *мм*, и III, выход 0,35 *г*, т. пл. 106,5—107° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 142—143° (из сп.). К 1,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) добавляют при 10° 0,7 *г* I, перемешивают 15 мин. и выделяют (см. выше) III, выход 0,5 *г*, и IV, выход 0,16 *г*, т. пл. 130° (из CCl_4); при 20° выход IV повышается до 67%. К смеси 0,75 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 0,75 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) добавляют при —10° 1 *г* I, перемешивают 15 мин. и выделяют IV, выход 73,9%. Д. Витковский

63501. 4-амино-1-*н*-бутилнафталин и его превращения. Сергиевская С. И., Сафонова Т. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 2, 428—431

4-нитро-1-*н*-бутилнафталин (I) восстановлен над скелетным Ni в 4-амино-1-*н*-бутилнафталин (II), превращенный диазометодом в 4-хлор-(III), 4-йод-(IV) и 4-окси-(IV)-1-*н*-бутилнафталины; при этом II частично дезаминируется в 1-*н*-бутилнафталин (VI); из IV по Гриньяру получена 4-*н* бутил-α-нафтойная к-та (VII). 4,5 *г* I в 90 *мл* смеси этилацетата и спирта (2 : 1) гидрируют над 1 *г* скелетного Ni при 35—40°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в эфире и перегоняют в присутствии этилового эфира 2-меркапто-4-аминобензойной к-ты II, выход 88%, т. кип. 133,5—134°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 229—231° (разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 131—131.5° (из бзл.); бензоат, т. пл. 132—132.5° (из сп.). 10 *г* II в 0,1 *л* 28%-ной HCl диазотируют при —5—0° 3,3 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, перемешивают (10 мин., 0°), добавляют мочевину, полученный р-р приливают при 0° к 5 *г* Cu_2Cl_2 в 50 *мл* конц. HCl, нагревают до 90°, продукт извлекают эфиром, эфирный р-р промывают 10%-ным р-ром NaOH, перегоняют и получают III, выход 33,7%, т. кип. 122,5—123°/1 *мм*, и VI, выход 27,9%; из щел. р-ра выделяют V, выход 9%, т. кип. 184—186°/9 *мм*. Аналогично из 10 *г* II в 110 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 8,3 *г* KJ получают IV, выход 49.5%, т. кип. 154—155°/1 *мм*, и V, выход 41 *г*. К 0,24 *г* Mg в 50 *мл* эфира добавляют 0,1 *мл* CH_3J и 3,1 *г* IV в 10 *мл* эфира, кипятят 30 мин., р-р выливают в смесь эфира и твердой CO_2, декантируют эфир, остаток растирают с 3 *мл* 18%-ной HCl и отделяют VII, выход 50%, т. пл. 148—148.5° (из сп.). Д. Витковский

63502. Синтез 9-оксиперинафтенона-1. Силберман, Силберман (The preparation of 9-hydroxy-perinaphthenone-1. Silberman H., Silberman S.), Austral. J. Sci., 1956, **19**, № 3, 115—116 (англ.)

Для синтеза 9-оксиперинафтенона-1 (I) конденсируют 2-этоксинафталин (II) с $(CH_3CO)_2O$; р-р 22 *г* полученного при этом 1-ацетил-II ((III) в C_6H_6 (т. кип. 135—138°/1 *мм*, т. пл. 60—61°)) обрабатывают при 5→25° 14 *г* $HCOOC_2H_5$ в присутствии CH_3ONa (из 4.2 *г* Na) и выделяют кристаллич. 1-(2'-оксиацетил)-II (IV). Неочищ. IV циклизуют 84%-ной H_2SO_4 (5—16°, 4 часа), разбавляют водой и отделяют I, выход 77% (считая на III), т. пл. 198—199° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 168° (из бзл.-петр. эф.). И. Леви

63503. Окисление 2,2-диметил-3-(6-метокси-2-нафтил)-пентен-3-овой кислоты селенистым ангидридом. Оро, Жак (Oxydation par l'anhydride sélénieux de l acide Δ_3-diméthyl-2.2 (méthoxy-6 naphthyl-2)-3 penténoïque. Horeau Alain, Jacques Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1467—1471 (франц.)

С целью изучения продуктов окисления 17-кетостероидов и эстрогенов окислены действием SeO_2 2.2-диметил-3-(6-метокси-2-нафтил)-пентеновая к-та (I) и ее этиловый эфир (II). При окислении II выделен $((CH_3)_2C(COOR)C(R')=CHCH_2)_2Se$ (здесь и далее R' = 6-метокси-2-нафтил, R = C_2H_5) (III), гидролиз которого приводит к соответствующей к-те (IV) (R = H). Действием CH_2N_2 на IV получен диметиловый эфир (V) (R = CH_3). При кипячении р-ра III в HCOOH образуется II и Se. При действии SeO_2 на I образуется лактон 2,2,4-триметил-3-(6-метокси-2-нафтил)-бутен-3-овой к-ты (VI) и 2 диастереоизомерных 2,2,4-триметил-3-(6-метокси-2-нафтил)-3-оксибутиролактона (VIIа и VIIб). Гидролизом в мягких условиях VI превращен в $(CH_3)_2C(COOH)CH(R')COCH_3$ (VIII). Дегидратация VII приводит к VI. Строение полученных в-в подтверждено их ИК-спектрами. 0,05 моля II (РЖХим, 1957, 1043) в 200 *мл* CH_3COOH и 11 *г* SeO_2 в 10 *мл* воды, кипятят 6 час., фильтрат выливают в 1,5 *л* воды и экстрагируют эфиром. 16,3 *г* неочищ. III, растворяют в 120 *мл* циклогексана, хроматографируют на Al_2O_3, и выделяют II и III, выход 35%, т. пл. 132—133° (из CH_3COOH или сп.). 1 *г* III, 30 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ и 10 *мл* NaOH (36° Bé) кипятят 1 час, разбавляют водой и тотчас подкисляют CH_3COOH, выход IV 0,9 *г*, т. пл. 239° (из абс. сп.), т. пл. V 173—175°. 0,05 моля I окисляют, как описано для II, полученное масло хроматографируют в C_6H_6, выделено 0,18 *г* VI, т. пл. 146—147°, 0,94 *г* VIIа, т. пл. 186—187°, и 0,71 *г* VIIб, т. пл. 205—206°. 100 *мг* VIIа и 2 *мл* HCOOH кипятят 30 сек., быстро охлаждают, добавляют 1 *мл* воды и отделяют 80 *мг* VIIб. 400 *мг* VIIа, 0,8 *г* $KHSO_4$ и несколько капель толуола нагревают 10 мин. (т-ра бани 180—190°), выделено 309 *мг* VI. Аналогично из 400 *мг* VIIб получено 309 *мг* VI. 309 *мг* VI в 18 *мл* спирта и 2 *мл* NaOH (36° Bé) кипятят 0,5 часа, разбавляют водой, обрабатывают эфиром, щел. р-р подкисляют CH_3COOH и отделяют 293 *мг* VIII, т. пл. 125—126° (из водн. CH_3COOH). 293 *мг* VIII обрабатывают эфирн. р-ром CH_2N_2, выход метилового эфира VIII 287 *мг*, т. пл. 105—107° (из петр. эф.); оксим, т. пл. 172—173° (из водн. CH_3OH). И. Леви

63504. Новый синтез производных нафтохинона. Сёдзи (ナフトヒノン誘導體の一新製法 o 庄司達雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 9, 1100 (японск.; рез. англ.)

При окислении α-тетралона в лед. CH_3COOH CrO_3 получают α-нафтохинон, т. пл. 125°. Аналогично из 2-метилтетралона образуется 2-метилнафтохинон, т. пл. 105°; из 1,4-диокситетралона-8 (I) получают 8-оксинафтохинон (II). При окислении I в разб. CH_3COOH $FeCl_3$ получают также II, т. пл. 150°. Аналогичным окислением 2-метил-I получают 2-метил-II, т. пл. 158°; 2-этил-1,4-диметокситетралона-8 (III) — 2-этил-II, т. пл. 155°. III при деметилировании образует 2-этил-I, т. пл. 183—185°. Ю. Розанова

63505. Ацетаты хинолимидов. IV. Реакции ацетата 2,4-диметил-*о*-нафтохинол-*n*-толуолсульфонимида. Адамс, Де-Янг (Quinol imide acetates. IV. The reactions of 2,4-dimethyl-*o*-naphthoquinol-*p*-toluenesulfonimide acetate. Adams Roger, DeYoung Edwin L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 705—708 (англ.)

Ацетат 2,4-диметил-*о*-нафтохинол-*n*-толуолсульфонимида (I), полученный окислением 2.4-диметил-1-*n*-толуолсульфамидонафталина (II) $(CH_3COO)_4Pb$, присоединяет HCl или HBr с одновременной потерей CH_3-COO-группы, образуя 3-хлор-(IIIа) или 3-бром-(IIIб)-2,4-диметил-1-*n*-толуолсульфамидонафталины; при нагревании с CH_3COOH или со спиртом в присутствии H_2SO_4 I перегруппировывается в аналогичное 3-ацетоксипроизводное III (IIIв), гидролизованное горячим 10%-ным метанольным р-ром KOH в 3-окси-2,4-диметил-1-*n*-толуолсульфамидонафталин, выход 90%, т. пл. 205—206° (из сп.). HCN также присоединяется к I в C_6H_6 в присутствии $N(C_2H_5)_3$, причем получается 2-ацетокси-1-циано-2,4-диметил-1-*n*-толуолсульфамидо-1,2-дигидронафталин (IV), который при кипячении

2 часа с 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH и последующем подкислении р-ра конц. HCl превращается в 2,4-диметил-1-*n*-толуолсульфамидонафталин, т. пл. 190—191° (из сп.), а при действии холодной конц. H_2SO_4 — в 1,1′-дициано-4,4′-диметил-2,2′-динафтобензиловый эфир (V). N-*n*-толуолсульфонил-1-амино-4-метилнафталин, т. пл. 166—167° (из сп.), окислен $(CH_3COO)_4Pb$ в ацетат 4-метил-*n*-нафтохинол-*n*-толуолсульфонимида (VI), превращающийся при действии HCl в $CHCl_3$-р-ре, или CH_3COOH в присутствии H_2SO_4 в 3-ацетокси-4-метил-1-*n*-толуолсульфамидонафталин (VII). Строение всех синтезированных в-в выведено на основании ИК-спектров. Обсужден ионный механизм описанных превращений. 10 *г* **II**, т. пл. 191—192° (из сп.), в 0,3 *л* $CHCl_3$ и 15 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ кипятят 2 часа и выделяют **I**, выход 81%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH); аналогично получают **VI**, выход 54%, т. пл. 153—155° (из CH_3OH). В р-р 2 *г* **I** в 30 *мл* $CHCl_3$ пропускают в течение 35 мин. HCl, через 1 час отгоняют в токе воздуха $CHCl_3$ и получают **IIIа**, выход 90,4%, т. пл. 226—227° (из сп.). Взвесь 2 *г* **I** в 40 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* 48%-ной HBr кипятят 2 часа и отделяют **IIIб**, выход 47,5%, т. пл. 220° (из сп.). 1 *г* **I** кипятят 30 мин. с 30 *мл* CH_3COOH, или 1,5 часа с 30 *мл* спирта, содержащего 2 капли конц. H_2SO_4, отгоняют р-рители и получают **IIIв**, выход 60%, т. пл. 226—227° (из сп.). К р-ру 3,83 *г* **I** в 85 *мл* C_6H_6 добавляют 3 *мл* HCN и 1 *мл* $N(C_2H_5)_3$ и через 24 часа отделяют **IV**, выход 95%, т. пл. 186—187° (из сп.). 15 *г* конц. H_2SO_4 и 1 *г* **IV** оставляют на 3 часа при 0°, р-р выливают на 30 *г* льда, продукт кипятят с 20 *мл* 5%-ного р-ра соды, остаток хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают смесью этилацетата-$CHCl_3$ (1 : 1) **V**, выход 24%, т. пл. 250° (из $CHCl_3$-циклогексана). 0,5 *г* **VI** в 10 *мл* CH_3COOH с 1 каплей конц. H_2SO_4 оставляют на 1 час и выделяют **VII**, выход 95%, т. пл. 205—206° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 34353.

Д. Витковский

63506. Исследование в ряду аценафтена. IV. Конденсация нафталевого ангидрида с 1-хлор-3,4-диаминобензолом. Окадзаки, Касаи, Мацубара (アセナフテン誘導體の研究．第 4 報．無水ナフタル酸と1-クロル-3,4-ジアミノベンゼンとの縮合．岡崎光雄，笠井俊保，原原昭)，有機合成化學協會誌， Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 9, 413—417 (японск.)

На основании изучения диаграммы плавкости смесей 1,2-(1′,8′-нафтоилен)-5-хлорбензимидазола (I) и 1,2-(1′,8′-нафтоилен)-6-хлорбензимидазола (II), полученных независимыми путями, а также на основании УФ-спектров чистых **I** и **II** и их смеси, установлено, что желтый продукт конденсации (т. пл. 202—204°) нафталевого ангидрида (III) с 1-хлор-3,4-диаминобензолом (IV), образующийся с выходом 96% при кипячении 1 час р-ра **III** с небольшим избытком **IV** в лед. CH_3COOH, содержит смесь 42% **I** и 58% **II**. Выведено ур-ние, связывающее кол-ва образующихся **I** и **II** с постоянными Хамметта. 3,96 *г* **III** и 6,88 *г* 4-хлор-2-нитроанилина в 15 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 4 часа при 240°, продукт р-ции (5,1 *г*) кипятят с 1%-ным NaOH и получают 2-нитро-4-хлорфенилимид нафталевой к-ты (V), выход 45,7%, т. пл. 283—284° (из пиридина). 2 *г* **V** восстанавливают 10 *г* $SnCl_2$ в 10 *г* конц. HCl и 200 *мл* спирта, получают **I**, выход 73%, т. пл. 234—235° (из лед. CH_3COOH). 63,8 *г* *м*-хлоранилина ацетилируют кипячением с 64 *г* лед. CH_3COOH и 76 *г* $(CH_3CO)_2O$, получен *м*-хлорацетанилид, выход 98,1%, т. пл. 73—74°; нитрованием последнего получен 5-хлор-2-нитроацетанилид (VI), выход 49,9%, т. пл. 116—117° (из сп.); при щел. омылении **VI** (10 мин.) с 70 *мл* щелочи по Клайзену получают 5-хлор-2-нитроанилин (VII), выход 99,2%, т. пл. 125—126° (из сп.). Аналогично **V** из **VII** и **III** получен 2-нитро-5-хлорфенилимид нафталевой к-ты, выход 50,1%, т. пл. 243—244° (из лед. CH_3COOH), а из него — **II**, выход 98,5%, т. пл. 232,5—234° (из лед. CH_3COOH). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 47988.

Л. Яновская

63507. Дегидроциклизация в жидком сернистом ангидриде. Брадшер, Синклер (Cyclodehydrations in liquid sulfur dioxide. Bradsher Charles K., Sinclair E. Faye), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 79—81 (англ.)

2-бензилбензофенон (I) при действии взвеси P_2O_5 в жидком SO_2 превращается с выходом 59% в 9-фенилантрацен (II); предварительное высушивание SO_2 не улучшает выхода **II**, но добавка хотя бы незначительного кол-ва воды полностью подавляет р-цию. 2-дифенилметил-, 2-бензил-4′-хлор- и 2-бензил-4-метоксибензофеноны в аналогичных условиях также циклизуются с выходами 44—60% в соответствующие замещ. фенантрены; 2-бензил-4′-цианбензофенон не изменяется при аналогичном воздействии, а *о*-бензилбензойная к-та превращается с выходом 39% в 9-антрон. К смеси 0,5 *г* **I** и 50 *мл* SO_2 добавляют 2 *г* P_2O_5, размешивают 6 час., приливают 20 *мл* CCl_4, по испарении SO_2 из органич. слоя получен **II**; изменение кол-ва P_2O_5 мало влияет на выход **II**.

Д. Витковский

63508. Новый симпатолитический препарат. Хантер, Бак, Губиц, Болен (A new sympatholytic agent. Hunter William T., Buck Johannes S., Gubitz Franklyn W., Bolen Chester H.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1512 (англ.)

Из 9-антральдегида (I) через 9-оксиметилантрацен (II; III—антрацен), 9-хлорметил-III (IV) и 9-(этил-2-оксиэтиламинометил)-III (V) синтезирован 9-(этил-2-хлорэтиламинометил)-III (VI). Другим путем **V** получен конденсацией **I** с N-этилэтаноламином (VII) через 2-антранил-3-этилоксазолидин (VIII). При пероральном введении собакам **VI** обладает значительной симпатолитич. активностью в течение > 24 час. Смесь 0,5 моля **I**, 0,74 моля (*изо*-$C_3H_7O_3$)$_3$Al и 3 *л* *изо*-C_3H_7OH кипятили 12 час., р-ритель отогнали в вакууме, получен **II**, выход 82%, т. пл. 162—164 (из бзл.). Кипячением 0,4 моля **II** и 0,4 моля $SOCl_2$ в 600 *мл* диоксана 5 час. получен **IV**, выход 95%, т. пл. 141—142,5° (из гексана-бзл.). Р-р 0,07 моля **IV** и 0,22 моля **VII** в 300 *мл* диоксана кипятили 24 часа, после отгонки р-рителя в вакууме выделен **V**, выход 81%, т. пл. 73—75° (из гексана); хлоргидрат, т. пл. 208,1—210,7° (испр.; из сп.). Р-р 0,32 моля **V** и 600 *мл* $SOCl_2$ в 800 *мл* $CHCl_3$ кипятили 2,5 часа; получен хлоргидрат **VI**, выход 83%, т. пл. 178—178,5° (разл.; испр.; из сп.-эф.). Смесь 0,1 моля **I** и 0,1 моля **VII** нагревали 40 мин. при 100° в вакууме, остаток растворили в *изо*-C_3H_7OH и обработали спирт. р-ром HCl; выделился хлоргидрат **VIII**, т. пл. 208,4—211,4° (испр.; из CH_3OH). Гидрированием в абс. спирте (Pt из PtO_2, 20°, 2,5 *ат*) **VIII** превращен в **V**.

А. Берлин

63509. Исследование условий синтеза аминоантрахинонов. I. 1-метиламиноантрахинон. Ханда, Аоки, Камада. II. 1-аминоантрахинон. Ханда, Аоки, Нагао (アミノアントラキノン類の合成條件に關する研究．第 1 報．1-メチルアミノアントラキノン．半田隆，青木淳治，鎌田豊． 第 2 報．1-アミノアントラキノン．半田隆，青木淳治，長尾敏夫)，有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 7, 311—314; № 8, 371—373 (японск.)

I. Установлены оптимальные условия синтеза 1-метиламиноантрахинона (I) действием метиламина (II) на К-соль антрахинонсульфокислоты-1 (III) в присутствии *м*-$NO_2C_6H_4SO_2ONa$ (IV). Наибольший выход чистого **I** (77—78%), т. пл. 170—170,2°, получен при ведении р-ции при 140—145° 6,5—8 час., при применении

3%-ного II, мол. отношении II : III = 6,28 : 8,7 и применении 0,577 моля IV.

II. Наилучший выход (71—77%) чистого 1-аминоантрахинона (V) с т. пл. 255,5—256° получен при нагревании (175°, 8 час.) III с 8—10%-ным NH_4OH (мол. отношение NH_4OH : III = 7 : 10) в присутствии 0,654 моля IV. При применении 7—10%-ного NH_4OH (мол. отношение к III = 14) выход менее чистого V с т. пл. 245° равен 84%. Л. Яновская

63510. Озонолиз фенантрена в хлороформе. Бейли, Мантхия (Ozonolysis of phenanthren in chloroform. Bailey Philip S., Mainthia Shashikant B.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1335—1336 (англ.)

Озонолизом 5,9 *г* фенантрена в 60 *мл* $CHCl_3$ при —60° и осаждением лигроином или CH_3OH получают озонид (I), выход 98%, т. пл. 139—141° (из бзл.-лигр.). Восстановлением I NaJ получают дифенилдиальдегид-2,2'. Криоскопич. определением мол. веса в разных р-рителях показано, что I является гексамером, а не мономером, как было описано ранее (РЖХим, 1956, 39566). Т. Краснова

63511. О природных дубильных веществах. XXIV. Синтез октаметилвалоновой кислоты. Шмидт, Комарек, Рентель (Über natürliche Gerbstoffe. XXIV. Synthese der Octamethyl-valoneasäure. Schmidt Otto Th., Komarek Ernst, Rentél Heinz), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1—3, 50—60 (нем.)

Для подтверждения ранее установленного (см. сообщение XXIII, РЖХим, 1957, 19387) строения октаметилвалоновой к-ты (I) осуществлен синтез ее из диметилового эфира 4-окси-2,3,2',3',4'-пентаметоксидифенилдикарбоновой-6,6 к-ты (IIa) и бромтриметилгалловой

IIa R = R' = R'' = CH_3, R''' = H; **б** R = R' = H, R'' = R''' = $CH_2C_6H_5$; **в** R = H, R' = CH_3, R'' = R''' = $CH_2C_6H_5$; **г** R = R' = CH_3, R'' = R''' = $CH_2C_6H_5$; **д** R = R' = CH_3, R'' = R''' = H; **е** R = R'' = R''' = H, R' = CH_3; **ж** R = R''' = H, R' = R'' = CH_3; **IVa** R = $COCH_3$, R' = $COCH_3$; **б** R = H, R' = $COCH_3$; **в** R = CH_3, R' = $COCH_3$; **г** R = CH_3, R' = H; **д** R = CH_3, R' = $CH_2C_6H_5$

к-ты (III). 12 *г* тетраацетилэллаговой к-ты (IVa) и 20 *г* K_2CO_3 в 100 *мл* ацетофенона (V) перемешивают 6 час. при 125—130°, охлаждают и выделяют диацетилэллаговую к-ту (IVб), выход 60%, т. пл. > 350° (из $HCON(CH_3)_2$ (VI); метиловый эфир IVб (IVв), т. пл. 302—305° (из VI-диоксана). Р-р 5 *г* IV в 30 *мл* 2 н. KOH в CH_3OH кипятят 2 часа, охлаждают, смешивают с 50 *мл* воды и подкислением 2 н. H_2SO_4 выделяют диметиловый эфир эллаговой к-ты (IVг), выход 80%, т. пл. 319—320° (из диоксана). IVг может быть получен непосредственно из IVa с выходом 45%. Нагревают при 140° смесь 21 *г* IVг и 60 *г* K_2CO_3 в 400 *мл* V и в смесь вносят 100 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$ (по 10 *мл* через каждые 30 мин.); через 2 часа охлаждают и выделяют 4,4'-дибензил-IVг (IVд), выход 84%, т. пл. 295—296° (из VI). 5,2 *г* IVд суспендируют в 50 *мл* кипящего 2 н. KOH в CH_3OH, к смеси по каплям прибавляют воду до полного растворения и, отогнав CH_3OH, получают к-ту (IIб), выход 74%. К р-ру 4 *г* IIб в 50 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 10 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, затем 20 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, р-р нагревают 30 мин. при 100°, осаждают разб. HCl и выделившийся продукт частично омыляют нагреванием с 30 *мл* 2 н. KOH в CH_3OH и получают к-ту (IIв), выход 75%, т. пл. 236° (из CH_3OH); диметиловый эфир IIв (IIг), т. пл. 145° (из CH_3OH-ацетона). 38 *г* IIг в 200 *мл* CH_3OH дебензилируют при 40° над 300 *мг* Pd в эфир (IIд), выход 94%, т. пл. 135° (из бзл.-петр. эф.). Кипятят 1,5 часа 1 *г* IIд в 5 *мл* CH_3OH с 10 *мл* 2 н. KOH в CH_3OH и выделяют к-ту (IIе), выход 85%, т. пл. 283—284° (из тетрагидрофурана-петр. эф.). 3 *г* IIд в 21 *мл* смеси диоксана с водой (2 : 1) метилируют при 30° 1,1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и получают IIa, выход 45%, т. пл. 84° (из CH_3OH). Омылением 1,2 *г* IIa получают свободную к-ту (IIж), выход 91%, т. пл. 247° (из водн. диоксана). К р-ру 1 *г* IIa и 3,3 *г* III в 10 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 3,1 *мл* 4,4 н. р-ра CH_3OK; после отгонки р-рителя, 2-час. нагревания при 100 и 24-час. выдержки продукт смешивают с 750 *мг* порошка Cu и 40 *мл* $Cu(CH_3COO)_2$. Нагревают 2 часа при 125—130°, охлаждают, добавляют 100 *мг* порошка Cu, нагревают 2 часа при 170—180°, растворяют в 2 н. NaOH, подкисляют, р-р полученного осадка в $CHCl_3$ хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют I, выход 30%, т. пл. 250° (из CH_3COOH и водн. CH_3OH). Т. Краснова

63512. Карбоновые кислоты коронена. Хопф, Швейцер (Über Carbonsäuren des Coronens. Hopff H., Schweizer H. R.), Chimia, 1957, **11**, № 4, 97—98 (нем.)

Из коронена (I) и $H_2NCOCl \cdot AlCl_3$ получены амиды I. В *о*-дихлорбензоле образуются только моноамиды, в нитробензоле преимущественно диамиды. Амиды омылены 1—2%-ным р-ром щелочи в CH_3OH в к-ты, дробным осаждением щел. солей которых выделены моно-(II), ди-(III) и поликарбоновые к-ты. Из II получены метиловый эфир и анилид; из II—III синтезированы некоторые ациламиноантрахиноны. Я. Комиссаров

63513. Исследования в области хинонов. XV. Конденсация *п*-бензохинона с бензоилуксусным эфиром. Гринев А. Н., Пан Бон Хвар, Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 821—823

При конденсации бензоилуксусного эфира (I) с *п*-бензохиноном (II) в присутствии $ZnCl_2$ получаются диэтиловый эфир (III) 2,6-дифенилбензо-(1,2-в,4,5-в')-дифурандикарбоновой-3,7 к-ты (IV) и этиловый эфир (V) 2-фенил-5-оксибензофуранкарбоновой-3 к-ты (VI); выход III повышается с увеличением конц-ии II в реакционной смеси; и, наоборот, если очень медленно добавлять II к другим реагентам — получается только V, гидролизованный спирт. р-ром KOH в VI, т. пл. 214° (из 50%-ной CH_3COOH), строение которой показано декарбоксилированием при нагревании (250—300°) с CaO в 2-фенил-5-оксибензофуран, т. пл. 186—186,5° (из CH_3COOH). Взаимодействием р-ра V в пиридине с *п*-бромбензоилхлоридом (4 часа, 20°) получен этиловый эфир 2-фенил-5-(*п*-бромбензоилокси)-бензофуранкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 131—135° (из сп.). VI метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в 2 н. NaOH в 2-фенил-5-метоксибензофуранкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 177° (из CH_3COOH), декарбоксилированную аналогично VI в 2-фенил-5-метоксибензофуран, т. пл. 124—125° (из CH_3COOH). III гидролизован спирт. р-ром KOH в IV, декарбоксилирующуюся при возгонке (150—160°) в 2,6-дифенилбензо-(1,2-в,4,5-в')-дифуран, т. пл. > 300°. К р-ру 7 *г* $ZnCl_2$ и 70 *г* I в 7 *г* спирта добавляют (8—10 мин., 80—90°) 5,5 *г* II, нагревают 30 мин. при 80—90°, отделяют III, выход 4,5 *г*, т. пл. 191—192° (из ацетона-дихлорэтана), маточный р-р разбавляют водой и извлекают эфиром V, выход 4 *г*, т. пл. 154—155° (из CH_3COOH). Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 34374. Д. Витковский

63514. Замещения в ряду бензпирона. II. Сульфирование производных кумарина. Мерчант, Шах (Substitution in the benzopyrone series. Part II. Sulphonation of coumarin derivatives. Merchant J. R.,

Shah R. C.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 1, 35—41 (англ.)

Исследовано сульфирование некоторых производных кумарина (**I**). При 2-часовом нагревании при 100° **I**, 7-окси-4-метил-(**II**), 7-окси- 3,8-дибром-4-метил- (**III**), 7-метокси-4-метил-(**IV**) и 7-метокси-3-бром-4-метил-(**V**)-кумаринов с избытком $ClSO_2OH$ (**VI**) соответственно получены 6-сульфопроизводные **I—V** (**Ia—Va**) и их хлорангидриды (**Iб—Vб**). 3,6-дибром-7-окси- и 6-карбокси-7-окси-4-метилкумарины в аналогичных условиях с 10 и 4 молями **VI** дают 3,6-дибром-8-сульфо-(**VII**) и 6-карбокси-3,8-дисульфо-(**VIII**) - 7-окси-4-метилкумарины. При нагревании **I** 3 часа при 130—140° с 6 молями **VI** получены 3,6-дисульфокумарин (**IX**) и соответствующий дихлорид (**X**); **II** с 4 молями **VI** (4 часа, 130—140°) дает 6,8-дисульфо-(**XI**), а с 8 молями **VI** — 3,6,8-трисульфо-(**XII**)-7-окси-4-метилкумарины. 6-нитрокумарин даже с 10 молями **VI** при 130—140° дает только монозамещ. продукты: 6-нитро-3-сульфокумарин (**XIII**) и его хлорангидрид (**XIV**). **IV** с 8 молями в $CHCl_3$ (3 часа, 60°) образует 7-метокси-4-метилкумарин-3,6-дисульфокислоту (**XV**) и соответствующий дисульфохлорид (**XVI**); 7-окси-6-карбметокси-4-метилкумарин с 1 молем **VI** в $CHCl_3$ (2 часа, 60°) сульфируется с одновременным деметилированием в 7-окси-6-карбокси-4-метилкумарин-8-сульфокислоту (**XVII**). Строение сульфохлоридов доказано гидролизом в соответствующие к-ты; строение **Ia**, **II** и **XIII** — окислением их Na-солей щел. р-ром $KMnO_4$ в 5-сульфо- и 5-нитросалициловые к-ты; строение **IIa** — бромированием в 7-окси-3,6,8-трибром-4-метилкумарин, т. пл. 250—252° (из CH_3COOH), полученный также при бромировании **III**; строение **XI** и **XII** принято по аналогии с другими продуктами сульфирования. Na-соль **IVa** бромирована в CH_3COOH в 7-метокси-3,6-дибром-4-метилкумарин, т. пл. 240°, и окислена $KMnO_4$ в 2-окси-4-метокси-5-сульфобензойную к-ту, т. пл. 229—230° (разл.; из сп.), положение SO_3H-группы в которой определено бромированием в 2-окси-4-метокси-5-бромбензойную к-ту, т. пл. 251—252° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 143°, декарбоксилированную в 3-метиловый эфир 4-бромрезорцина, т. пл. 83—84°. **XV** бромирована в 7-метокси-3,6-дибром-4-метилкумарин, т. пл. 240° (из CH_3COOH). Строение **VIII** и **XVII** доказано бромированием в 7-окси-6-карбокси-3,8-дибром-3-метилкумарин, т. пл. 284—286° (разл.; из CH_3COOH). **IIб** бромирован в **IIIб**; **IVб** — в **Vб**. Нагревают смесь **I** и **VI**, выливают на лед, отделяют **Iб**, т. пл. 119—120°, фильтрат насыщают NaCl и отделяют Na-соль **Ia**, характеризуемую в виде хлоргидрата S-бензилизотиурониевого производного (БТ), т. пл. 212—214°. Аналогично получают (указано в-во, т. пл. в °C (из разб. сп.)): БТ **IIa**, 180—182, **IIIa**, 238 (разл.), **IVa**, 250, **Va**, 280 (разл.), **VII**, 205—206, **IX**, 194—196, **XIII**, 230—232, **XV**, 244 (разл.), **XVII**, 209—211; **IIб**, 178—180; амид (А) > 290; анилид (АН), 245—247; **IIIб**, 210; АН, 210—212; **IVб**, 203—204; A_1 > 310; АН, 209—210; **Vб**, 227—229; АН, 236—238; **X**, 173—175; A_1 > 270; АН, 218—220; **XIV**, 204—205; A_1 > 290; АН, 130 и **XVI**, 230—232; АН, 245—247. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41120.

Д. Витковский

63515. Замещения в ряду бензпирона. III. Сульфирование некоторых производных 5-оксикумарина. **Мерчант, Шах** (Substitution in the benzopyrone series. Part III. Sulphonation of some 5-hydroxycoumarin derivatives. Merchant J. R., Shah R. C.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 1, 45—50 (англ.)

Исследовано сульфирование 4-метил-(**I**), 4,7-диметил-(**II**), 6-карбокси-4-метил-(**III**) или 6-карбэтокси-4-метил-(**IV**)-5-оксикумаринов и 4-метил-5-метоксикумарина (**V**) $ClSO_2OH$ (**VI**). При нагревании **I** 2 часа при 100° с 8 молями, а **III** или **IV** — с 2,5 моля **VI** получены охарактеризованные в виде производных S-бензилизотиурония (БТ) (приведены их т. пл. в °C): 6,8-дисульфо-(**VII**, 177—179), 3,8-дисульфо-6-карбокси-(**VIII**, 209—210) и 8-сульфо-6-карбметокси-(**IX**, 222—224)-5-окси-4-метилкумарины, причем в последнем случае образуется также 8-сульфохлорид **IV**, т. пл. 178—180°; анилид (АН), т. пл. 238—240°. **II** в тех же условиях с избытком **VI** дает 6-сульфопроизводное (**X**), БТ, т. пл. 182°, и 6-сульфохлорид, т. пл. 164—166°; амид (А), т. пл. 201—203°. Сульфирование **IV** в аналогичных условиях 15 молями **VI** сопровождается отщеплением CH_3 и образованием **VIII**; при нагревании (2 часа, 100°) **III** с 10 молями **VI** получены **VIII** и 8-сульфохлорид **III** (**XI**), т. пл. 218—220°; АН, т. пл. 260° (разл.). При нагревании **III** или **IV** (6 час., 140°) с 10 молями **VI** образуется трисульфокислота неустановленного строения. **V** сульфируется 1 молем **VI** в $CHCl_3$ (1,5 часа, 60°) в моносульфокислоту; БТ, т. пл. 116—118°, также неустановленного строения. Строение **VII** доказано нитрованием в CH_3COOH в 5-окси-6,8-динитро-4-метилкумарин, т. пл. 182—184° (из CH_3OH); строение **VIII**, т. пл. 202—203° — окислением щел. р-ром $KMnO_4$ в 2,6-диокси-3-сульфобензойную к-ту, хотя при нитровании **VIII** в CH_3COOH HNO_3 (*d* 1,42) получен 5-окси-3,6,8-тринитрокумарин, т. пл. 208—209° (разл.; из CH_3COOH); **IX** окислен $KMnO_4$ в 2,6-диокси-3-сульфобензойную к-ту; БТ, т. пл. 142—144° (из разб. сп.); при гидролизе Na-соли **IX** 10%-ным р-ром NaOH получена 5-окси-6-карбокси-4-метилкумарин - 8 - сульфокислота, т. пл. 198—200°, образующаяся также при гидролизе **XI**. **X** нитрован в 5-окси-3,6,8-тринитро-4,7-диметилкумарин, т. пл. 216—218° (разл.; из CH_3COOH). 5-метокси-6-карбметокси-4-метилкумарин гидролизован 10%-ным р-ром NaOH в 5-метокси-4-метилкумаринкарбоновую-6 к-ту, т. пл. 216—218°. Все т-ры плавления исправлены.

Д. Витковский

63516. Флавоновые соединения *o*-вератрового ряда. **Арколео, Беллино, Казинови, Вентурелла** (Composti flavonici della serie *o*-veratrica. Arcoleo Antonino, Bellino Aurora, Casinovi Carlo, Venturella Pietro), Ann. chimica, 1957, **47**, № 1, 75—86 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 471) конденсацией различных *o*-оксиацетофенонов с *o*-вератровым альдегидом получены соответствующие халконы (**I**), которые циклизацией превращены в флаваноны (**II**). Окисление **II** посредством SeO_2 привело к флавонам (**III**). При окислении **I** или **II** посредством H_2O_2 образовались флаванолы (**IV**). В этих условиях **I** (R, R′, R‴ = OCH_3, R″ = H) дал 4,6,7,2′,3′-пентаметоксиаурон (**V**), R, R′, R‴ = OCH_3, R″ = H), т. пл. 198° (из CH_3OH), строение которого подтверждено УФ-спектром.

I Y = $C_6H_3OCH_3$-*o*, OCH_3-*м*; II; III X=H; IV X=OH; V

К 1,36 *г* *o*-оксиацетофенона и 1,66 *г* *o*-вератрового альдегида в 15 *мл* спирта постепенно прибавляют 3 *г* NaOH в 3 *мл* воды, оставляют на 24 часа, разбавляют водой, извлекают эфиром, из щел. р-ра подкислением выделяют **I** (R, R′, R″, R‴ = H), т. пл. 103° (из сп.). 1 *г* **I** (R, R′, R″, R‴ = H) в 60 *мл* спирта кипятят с 17,5 *мл* HCl (*d* 1,18) и 22,5 *мл* H_2O, при разбавлении выпадает **II** (R, R′, R″, R‴ = H), т. пл. 93—94° (из CH_3OH). 1 *г* **I** (R, R′, R″, R‴ = H) и 1 *г* SeO_2 в 15 *мл* амилового спирта кипятят 8 час., выделяют **III** (R, R′, R″, R‴ = H), т. пл. 92—93° (из сп.); 0,2 *г* последнего при кипячении (2 часа) с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* HJ (*d* 1,7) дают 2′,3′-диоксифлавон, т. пл. 246° с разл. (из сп.); диаце-

тат, т. пл. 142° (из сп.). К 1 *г* **I** (R, R′, R″, R‴ = H) в 10 *мл* спирта прибавляют 8 *мл* 0,5 н. спирт. KOH, нагревают, затем добавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают до появления светло-желтой окраски р-ра, оставляют на 3 часа при ~ 20°, разбавляют водой и подкисляют HCl, выделяют **IV** (R, R′, R″, R‴ = H), выход 0,3 *г*, т. пл. 168° (из CH_3OH); *о*-метильное производное, т. пл. 91—92° (из разб. сп.); деметилированное производное, т. пл. 180° (из сп.), его триацетат, т. пл. 147° (из сп.). Аналогично получают (приведены т. пл. °С **I** (из сп.), **II** (из сп.), **III**, деметилированного производного **III** (разл.) и его ацетата (из разб. сп.), **IV** (из бзл.), *о*-метильного и деметилированного производного **IV** (разл.), ацетата последнего (из разб. сп.): R, R″, R‴ = H, R′ = OCH_3, 130—131, 94—95, 106—108 (из бзл.), 300, 200—201, 160—162, 92—93, 300, 210; R, R′, R‴ = H, R″ = OCH_3, 101—102 (из CH_3COOH), 98, 118 (из разб. CH_3COOH), 280, 180, 212—213 (из разб. CH_3COOH), 132—133 (из CH_3OH), 270, 150; R″, R‴ = H, R, R′ = OCH_3, 139—140, 136—137, 118—119 (из бзл.), 300, 172—173, 165—166, 122—123, 300, 188—190; R‴ = H, R, R′, R″ = OCH_3, 97—98, 115—116 (из бзл.), 157—158 (из бзл.), 350—360, 178—179, 171—172, 118—119, 320, 185, 186; R″ = H, R, R′, R‴ = OCH_3, 152, 122, 188—189, 285, 185—186, —. С. Завьялов

63517. **Синтезы в ряду бензпирона. Часть LXI. Циклизация по 4- и 5-положениям кумаринового цикла. Сехгал, Сешадри** (Synthetic experiments in the benzopyrone series: Part LXI. Cyclization involving the 4- and 5-positions of the coumarin ring. Sehgal J. M., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16, № 1**, B12—B14 (англ.)

Сделана попытка синтеза дигидрофуранового производного кумарина, имеющего структуру (**I**). 5,7-диацетокси-4-метилкумарин (**II**) обрабатывают N-бромсукцинимидом (**III**), полученный 5,7-диацетокси-4-бромметилкумарин (**IV**) превращают действием CH_3COOAg в 5,7-диацетокси-4-ацетоксиметилкумарин (**V**), его гидролизуют до 5,7-диокси-4-оксиметилкумарина (**VI**), однако, циклизацию **VI** в производное **I** действием H_2SO_4, а также кипячением с P_2O_5 в эфире или K_2CO_3 в ацетоне осуществить не удалось. Превращение **IV** в 5,7-диокси-4-бромметилкумарин (**VII**) действием HBr (к-ты) и отщепление HBr при помощи C_5H_5N или хинолина приводит лишь к комплексу **IV** с основаниями. В то же время 7-метил-5-оксикумаринуксусная-4 к-та легко дает лактон (**VIII**), бромирующийся при действии **III** в α-бром-**VIII** (**IX**). **IX** обладает малой токсичностью. 2,76 *г* **II**, 1,78 *г* **III** и 0,2 *г* $(C_6H_5COO)_2$ кипятят 40 час. в 200 *мл* CCl_4, оставляют на 12 час. и отделяют осадок, который промывают 300 *мл* горячей воды, выход **IV** 0,3 *г*, т. пл. 164—165° (из этилацетата-петр. эф.). Из р-ра CCl_4 выделяют неизмененный **II**. 1,18 *г* **IV** и 1 *г* CH_3COOAg в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, фильтруют, р-р выливают на лед, оставляют на 12 час. при охлаждении, декантируют, осадок растворяют в эфире, испарением которого получают **V**, выход 0,55 *г*, т. пл. 176—177°. К кипящему р-ру 0,5 *г* **V** в 15 *мл* спирта добавляют 15 *мл* конц. HCl, кипятят 2 часа, разбавляют водой, оставляют на 12 час. при охлаждении и экстрагируют эфиром, выход **VI** · H_2O 0,22 *г*, т. пл. 253—255° (из этилацетата-петр. эф. 1 : 1). 1 *г* **IV** в 50 *мл* спирта и 50 *мл* 42%-ной HBr кипятят 2 мин., разбавляют 200 *мл* воды, оставляют на 12 час. при охлаждении и экстрагируют эфиром, выход **VII** 0,6 *г*, т. пл. 207—208° (разл.; из этилацетата). 0,25 *г* **VII** кипятят 2 часа в 10 *мл* C_5H_5N и получают **VII** · C_5H_5N, т. пл. 164—166° (разл.; из этилацетата). 1 *г* **VIII** бромируют аналогично **II** и выделяют **IX**, т. пл. > 330° (из этилацетата). Сообщение LX см. РЖХим, 1957, 41121. И. Леви

63518. **Исследования в ряду 1,4-бензодиоксана. Сообщение III. Раскрытие диоксиэтиленового кольца. Марини-Беттоло, Ланди-Витттори, Паолони** (Ricerche nella serie del 1,4-benzodiossano. Nota III. Apertura dell'anello etilendiossi. Marini-Bettolo G. B., Landi Vittory Rodolfo, Paoloni Leonello), Gazz. chim. ital., 1956, **86, № 12**, 1336—1354 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 15357) с целью разработки метода определения положения заместителей в бензольном кольце бензодиоксанов на примере 2-хлорметилбензодиоксана (**I**) изучалась возможность раскрытия диоксанового кольца. При обработке **I** спирт. щелочью получены 2-метилбензодиоксен (**II**) и 2-оксиметилбензодиоксан (**III**), а не ожидаемый 2-метиленбензодиоксан (**IV**). Строение **II** подтверждено сравнением УФ- и ИК-спектров (приведены данные и кривые) **II** с УФ- и ИК-спектрами **IV**, полученного независимым синтезом. При окислении **II** озоном, CrO_3 в CH_3COOH или $KMnO_4$ в щел. среде или при действии на **II** разб. щелочей образовался **III**. Строение **III** подтверждено УФ- и ИК-спектрами (приведены данные и кривые) **III** и сравнением их с УФ- и ИК-спектрами 2-метилбензодиоксана (**V**), полученного гидрированием **II**. При действии $(CH_3)_2SO_4$ в щел. р-ре **III** дал 2-метоксифеноксиацетон (**VI**), строение которого доказано независимым синтезом и ИК-спектром (приведены данные и кривые). Метод щел. расщепления диоксанового кольца у бензодиоксанов предложен для определения положения заместителей в бензольном кольце, поскольку конечные продукты — феноксиацетоны легко доступны синтетич. путем. Приведен ИК-спектр гваякола (**VII**). 1 моль **I** кипятят с 1,5 моля KOH в 900 *мл* спирта 8—9 час., фильтрат упаривают, разбавляют равным объемом воды, извлекают эфиром 130 *г* **II**, т. кип. 70—76°/3 *мм*, 50,3°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5611. 1 моль **I** нагревают в автоклаве (120°, 12 час.) с 3 молями безводн. диметиламина в 200 *мл* безводн. C_6H_6, фильтруют, извлекают разб. HCl, промывают эфиром, кислый р-р подщелачивают 25%-ным K_2CO_3, извлекают эфиром 2-диметиламинометилбензодиоксан (**VIII**), т. кип. 112—114°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5246; пикрат, т. пл. 163—165° (из сп.). 0,5 моля **VIII** кипятят 20 мин. в спирт. или ацетоновом р-ре с 0,75 моля CH_3J, получают йодметилат **VIII**, т. пл. 218—220° (из сп.). 0,1 моля **IX** нагревают 40—60 мин. с 120 *мл* 60%-ного KOH при 140—160°, разбавляют водой, перегоняют с паром, получают **IV**, т. кип. 87—88°/14 *мм*. 0,1 моля **IX** обрабатывают 0,1 моля AgO в небольшом кол-ве воды, фильтруют, упаривают в вакууме (т-ра не выше 35°), перегоняют при 100°/1 *мм*, получают **IV**, $n^{22}D$ 1.5330. 1 моль **II** кипятят 5—6 час. с 500 *мл* 5 н. HCl, получают **III**, т. пл. 99° (из лигр. и воды). **III** образуется также при обработке **II** HBr (*d* 1,47) в $(CH_3CO)_2O$ (12 час., охлаждение) или при кипячении (30 мин.) **II** со спирт. C_2H_5ONa; бензоильное производное **III**, т. пл. 80° (из сп.). 0,1 моля **III** кипятят 10 час. с 120 *мл* абс. CH_3OH + 5% H_2SO_4, выделяют 2-метил-2-метоксибензодиоксан, т. кип. 88°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5240, приведен ИК-спектр. Аналогично образуется 2-метил-2-этокси-1,4-бензодиоксан, т. кип. 90—95°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5158. Смесь 16,6 *г* **III** в 200 *мл* ацетона, 14 *г* K_2CO_3 и 12,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$ кипятят 20 час., фильтруют, упаривают, обрабатывают 4%-ной содой, аммиаком, извлекают эфиром **VI**, т. кип. 110—116°/1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5288; *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 167° (из сп.). К Na-соли **VII** (из 0,1 моля **VII** в 200 *мл* абс. спирта

и 0,1 *г-экв* Na) в 200 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют понемногу 0,1 моля хлорацетона, кипятят 10 час., отгоняют C_6H_6, извлекают $CHCl_3$, разгонкой выделяют **VI**. При гидрировании **II** в спирте с 5%-ным Pd/C получается **V**, т. кип. 60—70°/0,2 *мм*, $n^{23}D$ 1,5331. К 1 молю пирокатехина в 500 *мл* ацетона + 2 моля K_2CO_3 понемногу добавляют 181 *г* этилового эфира α-бромпропионовой к-ты, кипятят 10 час., удаляют р-ритель, обрабатывают водой, подкисляют, извлекают эфиром, р-ритель удаляют, полученную *о*-оксифенокси-α-пропионовую к-ту перегоняют в вакууме и получают ее лактон (**IX**), т. кип. 93—96°/1 *мм*, т. пл. 45° (из лигр.), приведены данные для УФ- и ИК-спектра. 0,1 моля **IX** восстанавливают 0,2 моля $LiAlH_4$ в смеси эфира-C_6H_6 (кипячение 30 час.), получают *о*-оксифенокси-α-пропанол, т. пл. 62° (из CCl_4). Л. Яновская

63519. Исследования в ряду 1,4-бензодиоксана. Сообщение IV. 2-амино-2-метил-1,4-бензодиоксан. Ланди-Витторп, Паолони, Марини-Беттоло (Ricerche nella serie del 1-4-benzodiossano. Nota IV. 2-ammino-2-metil-1,4-benzodiossano. Landi Vittory Rodolfo, Paoloni Leonello, Marini-Bettolo G. B.), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 12, 1355—1361 (итал.)

На основании прошлой работы (см. пред. реф.) действием сухого HCl на 2-метил-1,4-бензодиоксан (I) получен 2-метил-2-хлорбензодиоксан (II), строение которого подтверждено быстрым гидролизом водой до 2-окси-2-метилбензодиоксана (III). При кипячении (10 час.) с CH_3OH **II** дает 2-метокси-2-метилбензодиоксан. Р-ция между **II** и жидким NH_3 в безводн. среде приводит к 2-амино-2-метилбензодиоксану (**IV**), строение которого подтверждено ИК-спектром. **IV** чрезвычайно легко выделяет NH_3 при действии влаги, образуя **III**. При действии хлорангидридов к-т, фенилизоцианата **IV** также дает **III** и производные NH_3. Аналогично **IV** получают 2-пиперидил-2-метилбензодиоксан (**V**), также чрезвычайно легко гидролизующийся при действии воды. Поведение **IV** и **V** объяснено особой конфигурацией С-атома, связанного с аминной группой. **IV** не обладает симпатолитич. действием. Через р-р 0,1 моля **I** в 50 *мл* лигроина пропускают ток сухого HCl, получают **II**, т. пл. 82° (из лигр.), приведены данные по ИК-спектру. 0,1 моля **II** нагревают в автоклаве (90—95°, 8 час.) со 150 *мл* лигроина и 5 молями жидкого NH_3, разгонкой выделяют **IV**, т. кип. 70—75°/0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,5482. 0,2 моля **II** и 1,6 моля пиперидина нагревают 12 час. при 60° или в автоклаве (100°, 7 час.), получают **V**, т. кип. 124—127°, приведены данные ИК-спектра. Л. Яновская

63520. Ненасыщенные циклические сульфоны. II. Реакции замещения и элиминирования. Круг, Янь Дэ-фу (Unsaturated cyclic sulfones. II. Displacement and elimination reactions. Krug Robert C., Yen Teh Fu), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1441—1444 (англ.)

Изучены некоторые р-ции замещения 1,1-диокиси 3-бромметил-2,5-дигидротиофена (I), а также дегидробромирование 1,1-диокисей 3,4-дибром-3-метилтетрагидротиофена (II) и 2,3-дибром-3-метилтетрагидротиофена (III). **I** с NaJ в ацетоне дает 1,1-диокись 3-йодметил-2,5-дигидротиофена (**IV**). Действием разб. щелочи на **I** заменить ОН-группу на Br не удалось; в этих же условиях 1,1-диокись 3-метил-2,5-дигидротиофена (**V**) изомеризуется, превращаясь в 1,1-диокись 4-метил-2,3-дигидротиофена (**VI**). **I** со спирт. р-ром КОН дает 1,1-диокись 3-этоксиметил-2,5-дигидротиофена (**VII**). При замещении галоида в **I** на CN-группу, по-видимому, имеет место изомеризация с образованием 1,1-диокиси 3-циан-4-метил-2,5-дигидротиофена (**VIII**); заключение о строении **VIII** сделано на основании данных УФ-спектров. **I** энергично реагирует с гетероциклич. аминами с образованием четвертичных солей (ЧС). При дегидробромировании **II** и **III** с помощью пиридина образуются соответственно 1,1-диокиси, 3-бром-4-метил-2,3-дигидротиофена (**IX**) и 2-бром-3-метил-4,5-дигидротиофена (**X**). Смесь 100 *мл* безводн. ацетона, 0,02 моля **I** и 0,02 моля NaJ кипятят 8 час. и выделяют **IV**, выход 56%, т. пл. 118—119° (из сп.). 200 *мл* абс. спирта, 5,5 *г* 85%-ного КОН и 0,03 моля **I** нагревают 1 час при 90° и получают **VII**, выход (неочищ.) 42%, т. пл. 75—77° (из сп.). К 100 *мл* 50%-ного спирта прибавляют 0,02 моля **I**, 3 *г* KCN и 0,5 *г* CuCN, кипятят 3,5 часа и выделяют **VIII**, выход (неочищ.) 34%, т. пл. 136—137° (из сп.). Смешением **I** с основаниями получают ЧС; перечислены основание (условия р-ции), выход ЧС в %, т. пл. в °С (из 99%-ного сп.): пиридин (~25°, 1 день), 83, 153—155; хинолин (~25°, 6 час.), 70, 200—202; бензо-(f)-хинолин (~25°, в хлф., 2 дня), 65, 197. **II** синтезируют, прибавляя Br_2 к **V** в CCl_4, выход 78% (из сп.). Аналогично получают **III**, выход (неочищ.) 58%, т. кип. 140°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5748. 0,4 моля **V** прибавляют к 250 *мл* 5%-ного NaOH, нагревают 12 час. при 80°, извлекают $CHCl_3$ и выделяют **VI**, выход 47% (из сп.). К 0,079 моля **II** в 150 *мл* безводн. ацетона прибавляют 0,58 моля безводн. пиридина и через ~ 12 час. выделяют **IX**, выход 53%, т. пл. 73—74° (из сп.). Аналогично при взаимодействии 0,02 моля **III** в 45 *мл* ацетона с 0,041 моля пиридина образуется **X**, выход 4%, т. пл. 112,5—113,5° (из сп.). 0,005 моля **IX**, 0,01 моля $(NH_2)_2CS$ и 6 *мл* спирта кипятят 2 мин., обрабатывают пикриновой к-той в спирте и выделяют пикрат, S-(1,1-диокси-4-метил-2,3-дигидро-3-тиенил)-изотиурония, т. пл. 214—215° (из сп.). Сообщение I, РЖХим, 1957, 41126. Е. Караулова

63521. О меркаптокетонах. Сообщение VIII. Уточнение по поводу 1-меркаптобутанона-2. Баккетти, Пинароли (Sui mercaptochetoni. Nota VIII. Precisazioni sull'1-mercaptobutanone-2. Bacchetti Tullio, Pinaroli Osvaldo), Gazz. chim., ital., 1956, **86**, № 11, 1168—1173 (итал.)

В связи с предыдущей работой (см. сообщение VII, РЖХим, 1957, 44601) и новыми данными (РЖХим, 1955, 43004) уточнены условия синтеза 1-меркаптобутанона-2 (I) из 1-хлорбутанона-2 (II) и NaHS. При проведении этой р-ции при 0° получается чистый **I**, тогда как при —10° образуется, наряду с **I**, значительное кол-во димера **I** — 2,5-диэтил-2,5-диокси-1,4-дитиана (**III**). Строение **III** подтверждено р-цией с *п*-толуидином (**IV**) с образованием 2,5-диэтил-2,5-ди-(*п*-толил)-амино-1,4-дитиана (**V**), который при восстановлении над скелетным Ni (сп., кипячение 4 часа) дал известный N-(2-бутил)-*п*-толуидин, выход 65%. Изменение т-ры кипения **I** в процессе отгонки объяснено постепенной дегидратацией **I** с образованием 2,5-диэтил-2,5-эндокси-1,4-дитиана (**VI**). При хранении с маточным р-ром (—10°, 2 часа) **III** частично превращается в **VI**. При —20° (3 дня) **I** не димеризуется. Высказаны гипотетич. соображения о механизме образования **III**. Через смесь 15 *г* NaOH в 150 *мл* воды пропускают слабый ток H_2S и одновременно прибавляют по каплям 30 *г* **II** (т-ра —10°), перемешивают 10—15 мин., быстро отделяют 21 *г* **III**, т. пл. 65—72° (скорость нагревания 3° в 1 мин.); при перегонке в вакууме **III** дает **I**. 4 *г* **I**, 20 *мл* спирта и 4 *г* **IV** оставляют на 12 час., получают **V**, выход 43,5%, т. пл. 135—136° (из сп.). **V** образуется также из **III**, выход 16%. Л. Яновская

63522. Получение некоторых *бис*-(α-пиррил)-бутандионов-1,4. Кьеричи, Сервенти (Preparazione di alcuni *bis*-(α-pirril)-butandioni 1-4. Chierici Luigi, Serventi Giorgio), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 12, 1278—1283 (итал.)

В связи с исследованиями в области синтеза трипиррилов ранее описанным способом (РЖХим, 1954, 35839)

получены некоторые *бис*-(α-пиррил)-бутандионы-1,4 и эфиры пиррил-γ-кетомасляных к-т. К Mg-производному из 0,168 моля пиррола, 2,4-диметилпиррола или 2,3,4-триметилпиррола (I) в эфир. р-ре добавляют по каплям р-р 0,168 (или 0,084) моля диэтилового эфира янтарной или *мезо*-α,α'-диметилянтарной (II) к-ты в 50 *мл* эфира, через 12 час. кипятят 30 мин., получают (в-во, выход в %, т. пл. в °C): *бис*-(α-пиррил)-бутандион-1,4, 22, 234 (из сп.); *бис*-(α'.β-диметил-α-пиррил)-бутандион-1,4, 35, 3 (см. предыдущую ссылку); *бис*-(α,β,β'-триметил-α-пиррил)-бутандион-1,4, 31, 8, не плавится до 300° (после возгонки в вакууме при 160—180°): *бис*-(α-пиррил)-2,3-диметилбутандион-1,4 (*мезо*), 23, 213 (после возгонки в вакууме при 180—190°); *бис*-(α',β-диметил-α-пиррил)-2,3-диметилбутандион-1,4(*мезо*) (молярное отношение II : I = 1 : 2), 0,9 *г*, 257 (разл.; из сп.). Из эфир. р-ра после отделения кетонов выделены (даны в-во, выход в *г*, т. пл. в °C): этиловый эфир пиррил-2-γ-кетомасляной к-ты, 0,1, 69—70 (из лигр.); этиловый эфир 2,4-диметилпиррил-5-γ-кетомасляной к-ты, 0,5—0,6, 145; этиловый эфир 2,4-диметилпиррил-5-γ-кето-α,β-диметилмасляной к-ты, 26%, 83 (из сп. и воды). Эфиры омылены кипячением с эквивалентным кол-вом н. KOH, получены (даны в-во, т. пл. в °C (из сп.)); пиррил-2-γ-кетомасляная к-та, 141; 2,4-диметилпиррил-5-γ-кетомасляная к-та, 215 (разл.); 2,3,4-триметилпиррил-5-γ-кетомасляная к-та, 206 (разл.); 2,4-диметилпиррил-5-γ-кето-α,β-диметилмасляная к-та, 170—180 (разл.).

Л. Яновская

63523. N-окиси Δ^1-пирролина. Браун, Кларк, Тодд (Δ^1-Pyrroline N-oxides. Brown R. F. C., Clark V. M., Todd Alexander), Proc. Chem. Soc., 1957, March, 97—98 (англ.)

При восстановлении 4,4-диметил-5-нитропентан-2-она (I) Zn-пылью и NH_4Cl синтезирована N-окись 2,4,4-триметил-Δ^1-пирролина (II), гигроскопичное масло, т. кип. 72°/0,4 *мм*; пикрат, т. пл. 114°; йодметилат, т. пл. 109° (разл.). Аналогично II из 3,4-диметил-4-нитропентаналя получена N-окись 4,5,5-триметил-Δ^1-пирролина (III). Строение I подтверждено восстановлением его SO_2 в $CHCl_3$ до 2,4,4-триметил-Δ^1-пирролина, синтезированного также гидрированием над скелетным Ni этиленкеталя I, с последующим кислотным гидролизом кетальной группы. При восстановлении водн. р-ра II KBH_4 получен 1-окси-2,4,4-триметилпирролидин, а Zn-пылью в разб. CH_3COOH 2,4,4-триметилпирролидин. II за счет CH_3-группы при $C_{(2)}$ в присутствии основных катализаторов способен конденсироваться с ароматич. альдегидами. По мнению авторов, ранее полученное (РЖХим, 1937, 51401) при восстановлении $RCO(CH_2)_3NO_2$ (R = пиридил) Fe + вода (1 *экв* H_2SO_4) в-во общей ф-лы $C_9H_{10}ON_2$, аналогично II и III, имеет строение $CH_2(CH_2)_2CR{=}N \rightarrow O$ (R = пиридил). Р. Глушков

63524. Сильные болеутоляющие вещества. Получение некоторых этиловых эфиров 1-арилалкил-4-фенилпиперидинкарбоновых-4 кислот. Элперн, Гарднер, Грамбак (Strong analgesics. The preparation of some ethyl 1-aralkyl-4-phehylpiperidine-4-carboxylates. Elpern Bill, Gardner Lorraine N., Grumbach Leonard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1951—1954 (англ.)

Синтезированы этиловые эфиры 1-арилалкил-4-фенилпиперидинкарбоновых-4 к-т общей ф-лы $RNCH_2CH_2C(C_6H_5)(COOC_2H_5)CH_2CH_2$ (I) и испытаны на болеутоляющую активность (на крысах). Наиболее активными оказались I, у которых R является непредельной цепью из 3 атомов C (особенно $R = C_6H_5CH = CHCH_2$). Активность полностью пропадает, если цепь содержит тройную связь. Большинство I получено действием арилалкилгалоидов или винилпиридинов (ВП) на этиловый эфир 4-фенилпиперидинкарбоновой-4 к-ты (II). Перечисляются R, т. пл. хлоргидрата I в °C, активность (меперидин-1): $C_6H_5CH_2CH_2$ (Ia), 193—195, 2; *м*-$HOC_6H_4CH_2CH_2$, 128—138 (основание), 1; *м*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2$, 151—155, 3; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2CH_2$, 77—78 (основание), 3; *м,п*-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2$, 180—185, 6; *о*-$O_2NC_6H_4CH_2CH_2$, 188—191, 1; *о*-$H_2NC_6H_4CH_2CH_2$, 235—238 (дихлоргидрат (ДХ)), 5; *п*-$O_2NC_6H_4CH_2CH_2$, 113—114 (основание), 6; *п*-$H_2NC_6H_4CH_2CH_2$ (Iб), 247 (ДХ, разл.), 11; *п*-$CH_3CONHC_6H_4CH_2CH_2$ (Iв), 266—268, 7; *п*-$C_2H_5NHC_6H_4CH_2CH_2$ (Iг), 218— > 240 ДХ, 7; $C_6H_5CH(CH_3)CH_2$, 214—215, 0,5; $C_6H_5CH_2CH(CH_3)$, 214—215, 0; пиридил (2)-этил, 172—173, 5; пиридил-(4)-этил, 205—209 ДХ (основание, т. пл. 64—66°), 9; $C_6H_5CH_2$ (Iд), —, 0,25; $C_6H_5(CH_2)_3$—, 170—171, 13; $C_6H_5(CH_2)_4$—, 146—148, 2; $C_6H_5CH_2CH{=}CH$, 211—213, 29; $C_6H_5CH_2C{\equiv}C$, 167—169, 0; пиридил-(4)-пропил, 95—96 ДХ, 2; *п*-$O_2NC_6H_4CH_2$, 83—85 (основание), 0; *п*-$O_2NC_6H_4CH_2CH_2$, 113—114 (основание), 6; *п*-$O_2NC_6H_4(CH_2)_3$, 172—174, 5; *п*-$O_2NC_6H_4(CH_2)_4$, 171—173, 0,5; *п*-$O_2NC_6H_4CH{=}CHCH_2$ (Ie), 128—131 (основание), 10; *п*-$H_2NC_6H_4CH_2$, 196—203 ДХ, 1; *п*-$H_2NC_6H_4CH_2CH_2$, 247 (разл. ДХ), 11; *п*-$H_2NC_6H_4(CH_2)_3$—, 190—192 (гидрат ДХ), 6; *п*-$H_2NC_6H_4(CH_2)_4$—, 225—227, 2; *п*-$H_2NC_6H_4CH{=}CHCH_2$ (Iж), 167—170 ДХ, 12. 10,8 *г* 3-метоксифенилэтилового спирта в смеси 37,8 *г* 48%-ной HBr и 7,1 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 6 час., через 12 час. разбавляют 75 *мл* воды, экстрагируют C_6H_6 и 3-оксифенилэтилбромид экстрагируют 10%-ным NaOH. Фенилацетон восстанавливают в присутствии скелетного Ni в соответствующий спирт (выход 90%, т. кип. 113—115°/25 *мм*, $n^{27}D$ 1,5180), который, как описано выше, превращают в 1-фенил-2-пропилбромид, выход 75%, т. кип. 115—118°/30 *мм*, $n^{27}D$ 1,5378. Аналогично из α-фенилпропионового альдегида получают спирт (выход 80% т. кип. 121—124°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5221) и затем 2-фенил-1-пропилбромид, выход 61%, т. кип. 113—118°/30 *мм*, $n^{27}D$ 1,5421. 27,4 *г* 3-(пиридил-4)-пропанола кипятят 4 часа с 350 *мл* 48%-ной HBr, упаривают в вакууме досуха и получают 4-пиридилпропилбромид, выход 61%, т. пл. 123—124° (из сп.-эф.). Нитрованием фенилбутилбромида получен 4-(4-нитрофенил)-бутилбромид, выход 70%, т. кип. 122—135°/0,2 *мм*, $n^{28}D$ 1,5664. К 29 *г* 4-нитрокоричного спирта в 200 *мл* CCl_4 прибавляют (т-ра < 10°) 15 *г* PBr_3 в 100 *мл* CCl_4, выдерживают (10° 1 час, 20° 1 час, кипячение 1 час) и выделяют *п*-$O_2NC_6H_4CH{=}CHCH_2Br$, выход 67%, т. пл. 58—62° (из CH_3OH). Р-ция II с RBr: хлоргидрат II, RBr (по 0,05 моля), 20 *г* безводн. Na_2CO_3 в 100 *мл* сухого *н*-C_4H_9OH кипятят 24 часа, фильтруют горячим (к пробе р-ра прибавляют немного сухого льда, образование осадка указывает на наличие II), упаривают в вакууме, прибавляют небольшой избыток разб. HCl, нагревают до кипения, обесцвечивают углем и из фильтрата при охлаждении получают хлоргидрат I, который кристаллизуют из воды или абс. спирта. Выход обычно > 60%. Р-ция II с ВП. К 0,05 моля хлоргидрата II в 200 *мл* *н*-C_4H_9OH прибавляют конц. р-р 0,05 моля NaOH и 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl. К органич. слою добавляют 0,05 моля ВП, р-р кипятят 24 часа, охлаждают, фильтруют, обрабатывают твердым CO_2, насыщают HCl (газ), прибавляют 200 *мл* эфира и получают хлоргидрат I, выход 30—70% (из *изо*-C_3H_7OH и абс. сп.). 90 *г* Iд, 176 *мл* спирта, 17,6 *мл* CH_3COOH, 2,6 *г* $PdCl_2$, 2,6 *г* CH_3COONa, 13 *г* угля и 53 *мл* воды гидрируют (~20°, 3,5 *ат*, 30 мин.), добавляют 36 *г* фенилацетальдегида и гидрируют 1 час; фильтрат упаривают в вакууме, р-р остатка в эфире насыщают HCl (газ) и получают хлоргидрат Ia, выход 50% (из ацетона). 1-(*п*-нитрофенилалкил)-II гидрируют в абс. спирте (PtO_2, 20°, 56 *ат*), фильтрат упаривают до 1,4 объема, прибавляют 1 *экв* конц. HCl и получают 1-(*п*-аминофенилалкил)-II, выход > 60% (из водн. сп.

или водн. ацетона). К р-ру 8,1 *г* **Iб** в 50 *мл* воды и 50 *мл* CH_3COOH прибавляют 2,5 *г* $(CH_3CO)_2O$, нагревают (~100°, 30 мин.), добавляют 2 *мл* конц. HCl и получают хлоргидрат **Iв**, выход 48% (из воды). 17,7 *г* **Iб** и 2,35 *г* ацетальдегида в 150 *мл* спирта, 3,2 *мл* CH_3COOH, 2 *г* CH_3COONa и 9,5 *мл* воды гидрируют в присутствии $PdCl_2/C$ (~ 20°, 35 *ат*, 3 часа), фильтрат упаривают в вакууме, остаток в эфире насыщают HCl и получают ДХ **Iг**, выход 10% (из разб. сп.). 3,15 *г* **Iе**, 6,4 *мл* 2 н. NaOH и 20 *мл* спирта насыщ. H_2S нагревают до начала кипения, выдерживают (~20°, 12 час.), прибавляют воду, **Iж** экстрагируют C_6H_6 и переводят его в эфире в ДХ, выход 26% (из сп.). Б. Дубинин

63525. Восстановление и бензилирование бензиловым спиртом. III. Опыты в ряду пиридина. Аврамов, Шпринцак (Reduction and benzylation by means of benzyl alcohol. III. Experiments in the pyridine series. Avramoff Moshe, Sprinzak Yaïr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4090—4096 (англ.)

На примере пиридина (**I**), хинолина (**II**), изохинолина (**III**) и их CH_3-производных, а также акридина (**IV**) показано, что смесь $C_6H_5CH_2OH$ (**V**) с KOH (**VI**) обладает способностью бензилировать «активные» боковые цепи, а также обладает восстанавливающей способностью за счет окисления **V** в C_6H_5CHO. Взаимодействие α-(**VII**)- и γ-(**VIII**) пиколинов с **V** + **VI** приводит к соответствующим 2-(**IX**)- и 4-(**X**)-фенетилпиридинам; при удлинении времени этой р-ции синтезированы дибензилированные продукты: 2-(**XI**)- и 4-(**XII**)-(1.3-дифенилизопропил)-пиридины. Образование **X** и **XII** идет легче, чем **IX** и **XI**. В р-ции с β-пиколином получено небольшое кол-во 3-фенетилпиридина (**XIII**). Аналогично, из хинальдина (**XIV**), лепидина. (**XV**), 2,4-диметилхинолина (**XVI**), 1-метил-(**XVII**)- и 3-метил-(**XVIII**) изохинолинов соответственно получены 2-(**XIX**)-, 4-(**XX**)-, 2.4-ди-(**XXI**) фенетилхинолины и соответствующие смеси 1-(**XXII**)- и 3-(**XXIII**)-фенетилизохинолинов с 1-(**XXIV**)- или 3-(**XXV**)-(1,3-дифенилизопропил)-изохинолинами. **XX** и **XXI** аналогично **IX** и **X** превращены в соответствующие 4-(**XXVI**)-, 2.4-*бис*-(**XXVII**)-, (1,3-дифенилизопропил)-хинолины. Попытка получить дибензильное производное **XIV** путем вторичного кипячения **XIX** с **V** + + **VI** привела к восстановлению **XIX** до 2-фенетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**XXVIII**). При взаимодействии **II** с **V** + **VI** получен 3-бензилхинолин (**XXIX**); с удлинением времени этой р-ции происходит образование смеси 3-бензил-(**XXX**)- и незамещ. (**XXXI**)-1,2.3.4-тетрагидрохинолинов. **XXIX** также превращен в **XXX**, строение которого доказано его дегидрированием в **XXIX**. Механизм образования **XXIX—XXXI** авторы объясняют следующим образом: **II** при действии **V** + **VI** восстанавливается до 3,4-дигидрохинолина, который вступает либо во вторичную р-цию с **V** + **VI**, давая при этом **XXXI**, либо взаимодействует с C_6H_5CHO, превращаясь при этом в 3-бензаль-3,4-дигидрохинолин, способный изомеризоваться в **XXIX**; восстановление последнего приводит к **XXX**. Аналогично 3-метил-(**XXXII**)- и 3-фенил-(**XXXIII**)-хинолины восстановлены до 3-метил-(**XXXIV**)- и 3-фенил-(**XXXV**)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов. Подобное восстановление для **I** и **III** не проходит. Смесь **V** + **VI** была также использована для восстановления 2-стирилхинолина (**XXXVI**) в **XIX**. Аналогично **II**, карбостирил (**XXXVII**), **III** и **IV** соответственно превращены в 3-бензилкарбостирил (**XXXVIII**), 4-бензилизохинолин (**XXXIX**) и акридан (**XL**). 110 *мл* **V** смешивают с технич. **VI** (11,2 *г* KOH) и отгоняют воду; полное удаление воды достигается отгонкой вновь прибавленных 10 *мл* **V**; согласно этой процедуре получают 100 *мл* смеси **V** + **VI**. Восстановление и бензилирование проводят так: 100 *мл* смеси **V** + **VI** кипятят с 0,1 моля гетероциклич. компонента с использованием в ряде случаев сепаратора для отделения воды, по охлаждении прибавляют 0.5 объема воды и эфиром выделяют **IX—XIII**, **XIX—XXI**, **XXXIV**, **XXXV**, **XXXVIII—XL** (перечислены продукт, время р-ции в час., выход в % и т. кип. в °С/*мм*): **IX**, 43. 83, 164—165/25; **X**, 4, 67, 158—165/25; **XI**, 48, 15; пикрат, т. пл. 140—141° (из сп.); **XII**, 48, 17,5, 71,5—73 (из петр. эф.) (пикрат, т. пл. 168—170°); **XIII**, 48; пикрат, т. пл. 150—152° (из ацетона); **XIX**, 3, 78, 189—191/3, т. пл. 27,5—29°; **XX**, кипятят до отделения 3,3 *мл* воды, 76.5, т. пл. 103—104° (из петр. эф.); **XXI**, 2, 74, 232—234/0,6, т. пл. 54° (из петр. эф.), стифнат, т. пл. 183°; **XXVI**, 24, 27, т. пл. 95—96° (из петр. эф.); **XXVII**, 46. 13, 220—240/0,1, т. пл. 104° (из петр. эф.); **XXVIII**, 14, 55, 160—161/0,2; **XXIX**, 1/6, 5, 170—190/3, т. пл. 67—68° (из гептана); **XXXIV**, 5, пикрат, т. пл. 155—156 (из толуола); **XXXV**, 24, 72,5, 177—179/4, т. пл. 88.5° (из сп.); **XXXVIII**, 22, 45, т. пл. 199—200° (из бзл.); **XXXIX**, 1,5, 59.5, т. пл. 119—120° (из гептана); **XL**, 0,5, 84, т. пл. 174—175° (из сп.). 4,5 *г* KOH растворяют в 40 *мл* горячего **V**, при 100° прибавляют 7,2 *г* **XIV** и 10,6 *г* C_6H_5CHO и нагревают (130—140°, 5 час.); после обычной обработки **XIV** отгоняют в вакууме, а из остатка получают **XXXVI**, т. пл. 99—100,5° (из сп.), который при кипячении (1 час) со смесью **V** + **VI** дает **XIX**, выход 40%. Смесь 7,9 *г* **XVI**, 11,7 *г* C_6H_5CHO и 10,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 22 часа, после отгонки с паром **XVI** и CH_3COOH, из остатка получают 2,4-дистирилхинолин (**XLI**); пикрат, выход 41%, т. пл. 260—263° (разл.; из *о*-дихлорбензола). **XLI** в абс. спирте гидрируют (~ 20°, 4 *ат*) над скелетным Ni, получают **XXI**. Смесь 7.15 *г* **XVII** и 50 *мл* **V** + **VI** кипятят 1 час при отделении воды и выделяют фракцию **а**, 7,5 *г*, т. кип. 150—180/0,7 *мм*, из которой получают хлоргидрат **XXII**, т. пл. 168—170° (из бзл.-абс. сп.). **XXII**, выход 37.8%, т. кип. 173—175°/0,7 *мм*; пикрат, т. пл. 191—193° (из ксилола). Из фракции «б» получают **XXIV**, выход 9,2%, т. пл. 86° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 152—153° (из ксилола). Смесь 28,6 *г* **XVIII** и 200 *мл* **V** + **VI** кипятят (6 час.) при отделении воды и выделяют две фракции, т. кип. 120—210°/4 *мм* и т. кип. 240—260°/4 *мм*. Из первой фракции получают **XXIII**, выход 12,5%, т. пл. 94—95° (из гептана); пикрат, т. пл. 161,5—163° (из толуола); из второй получают **XXV** в виде пикрата, т. пл. 200—202° (из C_4H_9OH); **XXV**, выход 6%, т. пл. 111° (из петр. эф.). Смесь 32,2 *г* **II** и 250 *мл* **V** + **VI** кипятят 5 час., после обработки и отгонки **V** выделяют **XXX**, выход 42,5%, т. кип. 184—187°/3 *мм*, т. пл. 80,5—81,5° (из гептана); хлоргидрат, т. пл. 215—218°; пикрат, т. пл. 158—161° (из сп.); N-ацетильное производное, т. кип. 197—200°/4 *мм*, т. пл. 65—66°. **XXX** при дегидрировании (300°, 3 часа) над 2% $Pd/BaSO_4$ дает **XXIX**; отогнанный **V** разбавляют эфиром, экстрагируют 10% HCl, выделяют **XXI**; хлоргидрат, выход 10,5%, т. пл. 184—186° (из абс. сп.). 2.2 *г* **XXIX** и 10 *мл* **V** + **VI** кипятят 1 час и выделяют **XXX**, выход 73%. Смесь 1,3 *г* **XXXII** и 10 *мл* **V** + **VI** кипятят 5 час., прибавляют эфир и воду, из органич. слоя разб. HCl выделяют **XXXIV**; пикрат, т. пл. 155—156° (из толуола). 5,2 *г* **XXXIII** и 50 *мл* **V** + **VI** (кипячение 24 часа) дают **XXXV**, выход 72,5%, т. кип. 177—179°/4 *мм*, т. пл. 88,5° (из сп.). От смеси 5,8 *г* **XXXVII**, 4 *г* KOH и 50 *мл* **V** отгоняют воду и 5 *мл* **V** кипятят 22 часа, прибавляют эфир и воду, получают **XXXVIII**, выход 45%, т. пл. 199—200° (из бзл.). При кипячении **XXXVIII** 3 часа с 5 ч. $POCl_3$ получают 3-бензил-2-хлорхинолин, выход 80%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.), дегалоидирование которого Al в разб. CH_3COOH приводит к **XXIX**. Смесь 11 *г* **XXXIX** и 50 *мл* **V** + **VI** кипятят 7 час. при отделении воды, после обработки

получают 1,2-дифенил-2-(4′-изохинолил)-этан, выход 26%, т. кип. 170—200°/0,2 *мм*, т. пл. 103—104,5°; пикрат, т. пл. 203—204°. 3,4-дигидрохинолин с 50 *мл* **V + VI** (0,5 часа) дает **XXXIX**. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 19131.

Р. Глушков

63526. **Оксимы ряда пиридина. Гинсберг, Вильсон** (Oximes of the pyridine series. Ginsburg Sara, Wilson Irmin B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 481—485 (англ.)

Альдегиды пиридинового ряда дают оксимы (**I**), имеющие *син*-конфигурацию. Такая конфигурация приписана **I** на том основании, что их О-ацетильные производные (**II**), не изменяющиеся при ~20° под влиянием пиридина, при действии $(C_2H_5)_2NH$ и теплого 2 н. NaOH превращаются в исходные **I**. Для йодметилатов (ИМ) **I** и ИМ кетоксимов пиридинового ряда (**III** — кетоксимы) выделены оба стереоизомера достоверно не установленной конфигурации, обозначенные как формы А и Б. ИМ формы А в твердом состоянии при ~20° медленно превращаются в ИМ формы Б, но не изменяются при —20°. В водно-щел.

R—C₅H₃N—CR′=NOR″
I R′=R″=H
II R′=H, R″=CH_3CO
III R=R″=H

р-ре это превращение происходит быстро. ИМ формы Б обладают более высокой кислотностью, что служит доводом в пользу *анти*-конфигурации стереоизомеров этой формы. ИМ формы А имеют более низкую т-ру плавления и более растворимы, чем ИМ формы Б. В этом отношении они соответствуют *син*-изомерам оксимов ряда бензола и пиррола. По своей более низкой кислотности они также сходны с *син*-изомерами оксимов бензольного ряда. На основании этой аналогии авторы предполагают, что изомеры формы А имеют *син*-, а изомеры формы Б — *анти*-конфигурацию. **I** и **III** синтезированы при нагревании нейтрализованного водн. р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ с альдегидом или кетоном (~100°, 10—20 мин.). Выделившийся при охлаждении **I** или **III** перекристаллизовывают из воды или из водн. спирта. Указанным образом получены следующие **I** (приведены положение CH=NOH-группы, значение R, конфигурация, выход в %, цвет, т. пл. в °C и значение p*Ka*): 2, H (**Ia**), *син*-, 90, белый, 114, 10,4; 2, 6-CH_3 (**Iб**), *син*-, 92, белый, 170—171, 10,0; 2, 3-CH_3, —, 70, белый, 152—154, 10,5; 2, 3-HO, —, 60, белый, 173—175, 8,1 (OH); 2, 3-OCH_3 (**Iв**), —, 40, белый, 198—199, —; 3, H, *син*-, 88, белый, 150—151, 10,2; 4, H, *син*-, 97, белый, 132, 10,2. Тем же методом, но в р-ре CH_3OH, синтезирован хинолин-4-альдоксим (**IV**), выход 96%, т. пл. 180—181°. При осторожном нагревании **I** с избытком $(CH_3CO)_2O$ получают **II**. Прозрачный реакционный р-р выдерживают 20 мин. при ~20°, выливают в ледяную воду, нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают **II** эфиром и перекристаллизовывают из смеси C_6H_6 и C_6H_{14}. Получены следующие **II** (указаны положение CH=NOCOCH$_3$-группы, значение R, конфигурация, выход в %, цвет, т. пл. в °C): 2, H, *син*-, 55, белый, 51—53; 2, 6-CH_3, *син*-, —, белый, 58—60; 3, H (**IIa**), *син*-, 40, белый, ~20; 4, H (**IIб**), *син*-, 70, белый, 101—102. Альдегиды или кетоны пиридинового ряда в течение нескольких дней обрабатывают в $C_6H_5NO_2$ избытком CH_3J при ~20°; выкристаллизовавшиеся соответствующие ИМ нагревают 15 мин. при ~100° с водн. р-ром $NH_2OH \cdot HCl$ (избыток 50%), нейтрализованным NaOH до pH 6—7, упаривают досуха, извлекают ИМ **I** или ИМ **III** абс. спиртом и перекристаллизовывают из CH_3OH или спирта. Этим путем получают ИМ **I** и ИМ **III** формы Б (метод 1). Р-р **I** или **III** в $C_6H_5NO_2$ кипятят 3 часа с избытком CH_3J и получают соответствующий ИМ формы Б (метод 2). Растворяют $NH_2OH \cdot HCl$ (избыток 30%) в миним. кол-ве теплого CH_3OH, нейтрализуют р-ром KOH в CH_3OH, фильтрат охлаждают до —5° и при охлаждении прибавляют ИМ альдегида или кетона. Смесь выдерживают 20 мин. при —10 — —12°, фильтруют на хорошо охлажд. воронке и быстро промывают холодным абс. эфиром; если получаемые соединения хорошо растворимы в холодном CH_3OH, их осаждают холодным абс. эфиром (метод 3). Указанным образом синтезируют ИМ **I** и ИМ **III** формы А. ИМ **III** и в особенности ИМ **I**, содержащие =NOH-группу в положении 3 или 4, чувствительны к нагреванию и вместе с тем образуются легче, чем 2-изомеры. Их синтезируют действием CH_3J на соответствующие **I**, **II** или **III** в ацетоне при ~20° в течение 1—3 час. (метод 4). Синтезированы следующие ИМ **I** (указано положение CH=NOH-группы, значение R, форма или конфигурация, метод получения, выход в %, цвет, т. пл. в °C, значение p*Ka*): 2, H, A, 3, 80, белый, 105—106, 9,9 (исходный ИМ пиридин-2-альдегида (**V** — альдегид) получен с выходом 50%, т. пл. 174°); 2, H, Б, **I** и 2, 62 и 88, желтый, 224—225, 8,0; (хлорметилат) 2, H, Б, —, 87, светло-желтый, 226—227, 8,0 (хлорметилат **Ia** получен взбалтыванием водн. р-ра ИМ **Ia** с AgCl); 2, 3-CH_3, Б, 2, 72, светло-желтый, 201, 8,4; 2, 3-OH, Б, 2, 23, желтый, 214, 4,8 (OH); 2, 3-CH_3O, Б, 2, 82, желтый, 178—179, 8,6; 3, H, A, 3, —, —, — (масло), — (из ИМ пиридин-3-альдегида, т. пл. 173°, в ацетоне при ~20°); 3, H, Б, 4, 91, светло-желтый, 154—155, 9,2; 4, H, A, 3, 50, светло-желтый, 65—70, 9,3 (менее устойчив, чем ИМ **Ia**); 4, H, Б, 4, 99, желтый, 181—183, 8,6 ИМ **IV**, форма Б, желтого цвета, получен по методу 4, выход 46%, т. пл. 249—250°, p*Ka* 8,3. При действии CH_3J на **Iб** вместо ожидаемого ИМ **Iб** образовался, по-видимому, йодгидрат О-метилового эфира **Iб**, т. пл. 164°. Синтезированы следующие ИМ **II** (обозначения те же, что и выше, но первая цифра означает положение CH=NOCOCH$_3$-группы): 3, *син*-, 4, 95, желтый, 159—161, —; 4, *син*-, 4, 97, желтый, 156, —. Оба ИМ **II** при действии водн. щелочи количественно превращаются в ИМ соответствующих **I**, которые идентифицировали, не выделяя из р-ра, по данным потенциометрич. титрования; на основании этих данных указанным ИМ **II** приписана *син*-конфигурация. Получены ИМ **III** (указано положение CR′=NOH-группы, значение R′, форма, метод получения, выход в %, цвет, т. пл. в °C, p*Ka*): 2, CH_3, A, 3,43, светло-желтый, 101—103, 11 (получен в $C_6H_5NO_2$ при ~20° из ИМ метил-(пиридил-2)-кетона, т. пл. 159—160°); 2, CH_3, Б, 2, 46, белый, 185—196, 9,0; 2, C_6H_5, Б, 2, 57, желтый, 115, 8,7; 3, CH_3, A, 3, 86, светло-желтый, 103—106, 11 [исходный ИМ метил-(пиридил-3)-кетона, т. пл. 163—164°, получен в ацетоне при ~20°]; 3, CH_3, Б, 1, 45, светло-желтый, 213—214, 10,2 (получен также по методу 2); 4, CH_3, A, 3, 40, зелено-желтый, 104—109, 11 [исходный ИМ метил-(пиридил-4)-кетона, т. пл. 177—178°, получен в ацетоне при ~20°]; 4, CH_3, Б, 4, 50, желтый, 191—193, 9,5; 4, C_6H_5, Б, 4, 63, светло-желтый, 215—217, 9,3. Синтез **V**, замещ. в положении 3, осуществлен по описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 5621). Для получения 3-метилпиридин-2-альдегида (**Va**) к 0,2 моля 2,3-лутидина (**VI**) в 80 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 12 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 3 часа при 80—90°, приливают 6 *мл* H_2O_2, нагревают еще 3 часа и упаривают в вакууме при нагревании до тех пор, пока т-ра смеси не поднимется до 140°; затвердевшую по охлаждении неочищ. N-окись **VI** (т. пл. 85—93° (из бзл.-эф.)) кипятят 2 часа с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, разгоняют и выделяют 3-метил-2-ацетоксиметилпиридин (**VII**), выход 70%, т. кип. 118—124°/12—14 *мм*. 0,1 моля **VII** растворяют в 70 *мл* лед. CH_3COOH

и обрабатывают в 2 приема 16 *мл* H_2O_2, как указано выше; по упаривании в вакууме остаток нагревают (~ 100°, 3 часа) с 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 30 мин., отгоняют р-рители и остаток нагревают с 70 *мл* 6 *н.* HCl (~100°, 1 час). После отгонки большей части к-ты остаток растворяют в воде, нейтрализуют NaOH и извлекают эфиром **Vа**, выход 23%, т. кип. 83—84°/12—13 *мм*. 0,2 моля диацетильного производного 3-окси-2-оксиметилпиридина растворяют в 140 *мл* лед. CH_3COOH и обрабатывают 32 *мл* H_2O_2, как указано выше. Полученную неочищ. N-окись нагревают (~ 100°, 6 час.) с 140 *мл* $(CH_3CO)_2O$, отгоняют р-рители в вакууме и остаток нагревают при ~100° с 6 н. HCl; выход 3-оксипиридин-2-альдегида (**VIII**) 12% (неочищ.), т. кип. 72—74°/12 *мм*. Р-р 2 *г* неочищ. **VIII** в 8 *мл* 2 н. KOH прибавляют к 3,2 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2$-OCH_3 в 10 *мл* CH_3OH, кипятят 1 час, выливают в воду, извлекают $CHCl_3$ 3-метоксипиридин-2-альдегид, выход 22% (неочищ.), и, не очищая альдегид, превращают его в **Iв**. Г. Браз

63527. Синтезы азотсодержащих гетероциклов. XIII. О синтезах и превращениях 1,8-нафтиридинов. Дорнов, Ло (Über Synthesen und Umsetzungen von 1,8-Naphthyridinen. Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen. XIII. Mitt. Dornow Alfred, Loh Joachim V.), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 3, 136—153 (нем.)

Конденсацией этиловых эфиров 4,6-диметил-(**Iа**), 4-метил-6-фенил-(**Iб**), 5,6-диметил-(**Iв**) или 6-метил-(**Iг**)-2-аминоникотиновых к-т с эфирами $RCH_2COOC_2H_5$ (Э) синтезированы замещ. 1,8-нафтиридина (**IIа—н**); аналогично из **Iа, б** и малонового эфира получены эфиры нафтиридинкарбоновых-3 к-т (**IIIа, б**), декарбоксилирующиеся при щел. гидролизе в **IIа, д**. Р-ция **Iа** или **Iв** с этилмалоновым эфиром (**IV**) не сопровождается циклизацией, и в этом случае получены соответственно N,N′-*бис*-(4,6-диметил-3-карбэтоксипиридил-2)-(**V**) и N,N′-*бис*-(5,6-диметил-3-карбэтоксипиридил-2)-(**VI**)-диамиды этилмалоновой к-ты, гидролизующиеся горячей конц. HCl в 4,6- (**VII**) и 5,6-(**VIII**)-диметил-2-аминоникотиновые к-ты. При кипячении в течение 1 часа **Iа** с р-ром 1 моля C_2H_5ONa и последующем подкислении р-ра CH_3COOH образуется (4,6-диметил-3-карбэтоксипиридил-2)-амид **VII**, выход 21%, т. пл. 244° (из воды), также гидролизующийся конц. HCl в **VII**; **Iв** и ацетильные производные **Iа**, **Iб** (т. пл. 186° (из сп.)) и **Iг** при нагревании с р-ром C_2H_5ONa гидролизуются в соответствующие к-ты. Циануксусный эфир и цианацетамид конденсируются с **Iа** в этиловый эфир (**IX**) и амид (**X**) 4-окси-2-амино-5,7-диметил-1,8-нафтиридинкарбоновой-3 к-ты, строение которых доказано превращением при действии HNO_2 в **IIIа** и **IIа** соответственно. Нагреванием с P_2O_5 и $POCl_3$ **IIа, б, г, е** превращены в соответствующие дихлорпроизводные (**XIа—г**), из которых действием CH_3ONa или C_2H_5ONa получены диметокси- и диэтоксипроизводные (**XIIа—г**), образующиеся также при метилировании или этилировании **IIа, б, г, е**. Кипячением **XIб—г** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ синтезированы 4-хлор-2-гидразино-1,8-нафтиридины (**XIIIа—в**), образующие с C_6H_5CHO или салициловым альдегидом соответствующие гидразоны (**XIVа—г**), а с $(CH_3CO)_2O$ — ацетилгидразины (**XVа—в**). Строение **XIIIа—в** подтверждено на примерах **XIIIа, б** превращением при действии HNO_2 в 6,8,10-триметил-(**XVI**) и 6,8-диметил-(**XVII**)- 9-хлортетразоло- (5′,4′-1,2)-1,8- нафтиридины. 10,3 ммоля **Iа**, 0,114 моля $CH_3COOC_2H_5$ и 0,48 *г* Na кипятят 2 часа, приливают немного CH_3COOH и воды, осадок растворяют в р-ре соды, подкисляют и отделяют **IIа**, выход 56%, т. пл. 370° (разл.; из водн. CH_3COOH). Аналогично из **Iа—г** и соответствующих Э получают (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °С); **IIб**, 43, 325 (разл.; из сп.); **IIв**, 41, 276 (разл.; из сп.); **IIг**, 92, 280 (разл.; из сп.); **IIд**, 54, 350 (разл.; из водн. CH_3COOH); **IIе**, 77, 231 (из сп.); **IIж**, 55, 266 (разл.; из сп.); **IIз**, 64, 318 (разл.; из сп.); **IIи**, 18, 290 (разл.; из 60%-ного сп.); **IIк**, 68, 311 (разл.; из водн. CH_3COOH); **IIл**, 31, 266 (из CH_3OH); **IIм**, 22, 260 (из CH_3OH); **IIн**, 14, 242 (из CH_3OH), т. возг.> 230°; **IIIа**, 27, 330 (разл.; из сп.), и **IIIб**, 48, ~ 236 (из сп.). 25,8 моля **Iа** или **Iв**, 39 ммолей **IV** и 1,2 *г* Na в 20 *мл* CH_3OH кипятят 1,5 часа, продукт растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH и отделяют **V**, 66, 276 (из CH_3OH) или **VI**, 59, 278 (из CH_3OH). 2 *г* **V** или **VI** и 20 *мл* конц. HCl кипятят 5 час. и получают **VII**, 29, 266—267 (из воды); пикрат, т. пл. 227°, или **VIII**, 45, 349; хлоргидрат, т. пл. 277°. 25,8 ммоля **Iа**, 0.04 моля $CNCH_2COOC_2H_5$ и 1,2 *г* Na в 30 *мл* $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ кипятят 1 час и получают **IX**, 45, 366 (разл.; из воды). Аналогично получают **X**, 21, > 420 (из воды).

IIа—н, IIIа — б, X = X′ = OH. **IIа** R = R″ = H, R′ = R‴ = CH_3; **б** R = R′ = R‴ = CH_3, R″ = H; **в** R = C_2H_5, R′ = R‴ = CH_3, R″ = H; **г** R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3, R″ = H; **д** R = R″ = H, R′ = CH_3, R‴ = C_6H_5; **е** R = R′ = CH_3, R″ = H, R‴ = C_6H_5; **ж** R = R‴ = C_6H_5; R′ = CH_3, R″ = H; **з** R = R″ = R‴ = CH_3, R′ = H, **и** R = $SO_2C_6H_5$, R′ = H, R″ = R‴ = CH_3, **к** R = C_6H_5, R′ = R″ = H, R‴ = CH_3; **л** R = $CH_2C_6H_5$, R′ = R″ = H, R‴ = CH_3; **м** R = *н*-C_5H_{11}, R′ = R″ = H, R‴ = CH_3; **н**-R-*н*-C_6H_{13}, R′ = R″ = H, R‴ = CH_3; **IIIа** R = $COOC_2H_5$, R′ = R‴ = CH_3, R″ = H; **б** R = $COOC_2H_5$, R′ = CH_3, R″ = H, R‴ = C_6H_5; **XIа — г**, R″ = H, X = X′ = Cl; **а** R = H; R′ = R‴ = CH_3; **б** R = R′ = R″ = CH_3, **в** R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3; **г** R = R′ = CH_3, R‴ = C_6H_5; **XIIа — в** R″ = H, X = X′ = OCH_3; **а** R = H, R′ = R‴ = CH_3; **б** R = R′ = R‴ = CH_3; **в** R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3; **XIIг** R″ = H, X = X′ = OC_2H_5, R′ = R‴ = CH_3, R = C_6H_5; **XIIIа — в** X = $NHNH_2$; X′ = Cl; R″ = H; **а** R = R′ = R‴ = CH_3; **б** R = R′ = R‴ = C_6H_5, **в** R = R′ = CH_3, R‴ = C_6H_5; **XIVа — г** X′ = Cl, R″ = H; **а** X = NH·N = CHC_6H_5, R = R′ = R‴ = CH_3; **б**X = NHN = CHC_6H_5, R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3; **в** NHN = CHC_6H_4 (OH) — *o*, R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3; **г** NHN = CHC_6H_5, R = R′ = CH_3, R‴ = C_6H_5; **XVа — в** X = $NHNHCOCH_3$, X′ = Cl, R″ = H; **а** R = R′ = R‴ = CH_3; **б**R = C_6H_5, R′ = R‴ = CH_3; **в** R = R′ = CH_3, R‴ = C_6H_5.

К охлаждаемому р-ру 3,7 ммоля **IX** или **X** в 3 *мл* CH_3COOH приливают 0,6 *г* $NaNO_2$, нагревают при 100° и получают **IIIа** или **IIа**. 34 ммоля **IIа, б, г, е**, 86 ммолей PCl_5 и 120 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, отгоняют $POCl_3$, остаток выливают на 50 *г* льда, подщелачивают K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$ **XIа**, 37, 148; **XIб**, 73, 132; **XIв**, 70, 156; **XIг**, 89, 168. 21,6 ммоля **XIа** и 1,25 *г* Na в 80 *мл* CH_3OH кипятят 4 часа, смешивают с водой и отделяют **XIIа**, 26, 174. Аналогично получают **XIIб**, 21, 108; **XIIв**, 48, 179; **XIIг**, 31, 196 (все **XI** и **XII** кристаллизованы из лигр.). 12,4 ммоля **XIб, в, г**, и 12 *мл* 82%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 1 час и отделяют **XIIIа**, 78, 181 (из водн. CH_3OH); **XIIIб**, 91, 191 (из 60%-ного CH_3OH), или **XIIIв**, 71, 204 (из *н*-C_4H_9OH). Взвесь 4,2 ммоля **XIIIа, б, в** в 2 *мл* спирта нагревают с 4,7 ммоля C_6H_5CHO или салицилового альдегида и получают **XIVа**, 93, 173—174; **XIVб**, 83, 142; **XIVв**, 88, 195; **XIVг**, 91, 187 (все **XIV** кристаллизованы из сп.). Смесь 4,2 ммоля **XIIIа—в** и 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 1 час при 0°, смешивают с эфиром и отделяют **XVа**, 76, 255; **XVб**, 60, 208, или **XVв**, 52, 276 (все **XV** кристаллизованы из 60%-ного сп.). К охлаждаемому р-ру 4,2 ммоля **XIIIа, б** в 5 *мл* CH_3COOH приливают насыщ. р-р 1,2 *г* $NaNO_2$, нагревают 15 мин. при 100°, приливают 10 *мл* воды и получают **XVI**, 77, 248 (из CH_3COOH), или **XVII**, 62, 255 (из CH_3COOH). Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 57540. Д. Витковский

63528. Аналоги алкалоидов *Rauwolfia*. Часть I. Синтез 3-замещенных индолов. Онда, Каванисн, Сасамото (Rauwolfia アルカロイド類似化合物の研究．第 1 報．Indole 3-位置換體の合成．恩田政行，川西正純，笹本？雄），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 4, 409—412 (японск.; рез. англ.)

В процессе изучения фармакологич. действия и строения резерпина, конденсацией 3-(β-бромэтил)-индол (I) с производными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина синтезирован ряд замещ. 2-(β-(индолил-3)-этил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов (II). Взаимодействием индола с диметиламином и CH_2O получают 3-диметиламинометилиндол (грамин) (**III**), выход 96%, т. пл. 131—133°; **III** действием NaCN превращают в 3-индолилуксусную к-ту (**IV**), выход 84%, т. пл. 166—168°; гидрированием **IV** над $LiAlH_4$ получают 3-(β-оксиэтил)-индол (**V**), выход 66%, т. кип. 179—182°/4 *мм*, т. пл. 58—59°, а из **V** и PBr_3 получают **I**, выход 76%, т. пл. 97—99°. Из 6-метокси-7-бензилоксифенетиламина получают 6-метокси-7-окси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**VI**), выход 63%, т. пл. 246—248°. Взаимодействием хлоргидрата **VI** с хлорангидридом 2,3,4-триметоксибензойной к-ты в присутствии пиперидинацетата или 2 молей C_2H_5ONa получают соответственно 6-метокси-7-(3,4,5-триметоксибензоилокси)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, выход 55%, т. пл. 144—147° или 2-(3,4,5-триметоксибензоил)-6-метокси-7-окси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, выход 80%, т. пл. 176—179°. Синтезированы следующие **II** (приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °C, выход в %%): —OCH_2O—, 61, 220—222; OCH_3, OH, 63, 176—179; OCH_3, OCH_3, 63, 162—164; OCH_3, 3,4,5-$(CH_3O)_3C_6H_2)COO$, 73, 185—188; OCH_3, C_6H_5COO, 84, 205—215. Т. Краснова

63529. Фенантридины. Часть I. Синтез бромфенантридинов. Баджер, Сасс (Phenanthridines. Part I. The synthesis of bromophenanthridines. Badger G. M., Sasse W. F. H.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 4—8 (англ.)

В связи с малой изученностью производных фенантридина циклизацией в присутствии полифосфорной к-ты (I) соответствующих бромзамещ. 2-формамидодифенилов $R^4C{=}CHCR^5{=}CHCH{=}C{-}C{=}CR'CH{=}CR^2CR^3{=}CH$ (II, R^1 = NHCHO) синтезированы 2-бром-(**III**), 3-бром-(**IV**) и 7-бромфенантридины (**V**); 5-бромфенантридин (**VI**) получить подобным путем не удалось, так как 2-бром-2′-нитродифенил из 2-амино-2′-нитродифенила образуется с очень малым выходом, а ни 2-формамидо-2′-нитродифенил и ни 2,2′-диформамидодифенил (**VII**) не циклизуются с **I**. Сплавлением **VII** с $AlCl_3$ и NaCl получают 4,9-диазапирен (**VIII**). Нагреванием **II** ($R^1 = NH_2$, R^3 = Br (здесь и далее не указанные R равны H) с избытком 98—100%-ного HCOOH (100°, 6 час.) получают **II** (R′ = NHCHO, R^3 = Br) (**IIа**), т. пл. 105° (из сп.). К 18 *мл* 85%-ной H_3PO_4 (180°) добавляют порциями без перемешивания 38 *г* P_2O_5 (при перемешивании образуются куски, не растворяющиеся при 200°), затем перемешивают 1—2 мин., выдерживают без перемешивания 15 мин. и вновь перемешивают (~90% P_2O_5 растворяются в течение 50 мин.). Смесь охлаждают до 150° и прибавляют 2 *г* **IIа**. После растворения всего P_2O_5 смесь нагревают (150°, 2 часа), выливают в воду и подщелачивают р-ром NH_3; получают **IV**, выход 85%, т. пл. 161,5—162,5° (из сп.); при применении р-ра 20 *г* P_2O_5 в 20 *мл* 85%-ной H_3PO_4 из реакционной смеси выделили только исходный **IIа**. 118 *г* Br_2 в 200 *мл* CH_3COOH добавляют при ~0° к р-ру 100 *г* *о*-нитроанилина и 100 *г* кристаллич. CH_3COONa в 1 *л* CH_3COOH. Смесь доводят до 20° (1 час) и выливают в 8 *л* воды, получают 135 *г* 4-бром-2-нитроанилина (**IX**). Диазотируют р-р 40 *г* **IX** в 250 *мл* конц. HCl, 250 *мл* воды и 100 *мл* CH_3COOH, прибавляют 500 *мл* C_6H_6 и 250 *г* CH_3COONa (5—10°), перемешивают 45 час. (20°), органич. слой отделяют и добавляют 300 *мл* C_6H_6 (перемешивание 3 часа). Упаренный р-р хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают 4 *л* петр. эфира, получают **II** ($R^1 = NO_2$, R^2 = Br) (**IIб**), выход 28%, т. кип. 123°/0,05 *мм*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.); если вместо CH_3COONa применяют NaOH — выход только 10%. Р-р 20 *г* **IIб** в 50 *мл* спирта добавляют к горячему р-ру 50 *г* $SnCl_2$ в смеси 50 *мл* конц. HCl и 50 *мл* спирта, кипятят (1 час) и получают **II** ($R^1 = NH_2$, R^2 = Br), выход 17 *г*, т. пл. 156°/2 *мм*, который формилируют HCOOH, получают **II** (R^1 = NHCHO, R^2 = Br) (**IIв**), т. пл. 107,5—108,5° (из петр. эф.). Циклизацией **IIв** аналогично **IIа** получают **III**, выход 85%, т. пл. 122—123° (из бзл. или сп.). Р-р 4 *г* **II** ($R^1 = NO_2$, $R^5 = NH_2$) в 800 *мл* воды и 40 *мл* 30%-ной HBr диазотируют (0—5°) и добавляют р-р $Hg(NO_3)_2$ в насыщ. р-ре NaBr до прекращения выделения осадка. Высушенный осадок (9,25 *г*) растирают с 90 *г* NaBr и подвергают пиролизу при 140—200° (10 мин.). Хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымыванием смесью C_6H_6-CCl_4 получают **II** ($R^1 = NO_2$, R^5 = Br) (**IIг**), выход 2,5 *г*, т. пл. 65—66°. **IIг** восстанавливают действием $SnCl_2$ и получают **II** ($R^1 = NH_2$, R^5 = Br) (**IIд**), выход 80%, т. кип. 112—114°/0,5 *мм*, т. пл. 44—45°; *п*-толуолсульфонат, т. пл. 130° (из бзл. и сп.); формилпроизводное **II** (R^1 = NHCHO, R^5 = Br) (**IIе**), выход 95%, т. пл. 119—120° (из сп.). 100 *г* продажного **II** ($R^1 = NO_2$) бромируют парами Br_2 в токе N_2 в присутствии 1 *г* Fe-порошка (135—155°, 8 час.). Продукт растворяют в 200 *мл* теплого спирта и добавляют р-р 370 *г* $SnCl_2$ в 400 *мл* теплой конц. HCl, 200 *мл* воды и 200 *мл* спирта и после экзотермич. р-ции смесь кипятят 30 мин. Затем добавляют р-р 470 *г* NaOH в 1 *л* воды (спирт отгоняется за счет тепла нейтр-ции). Фракционированием получают **II** ($R^1 = NH_2$), выход 11 *г*, т. кип. 130—135°/1 *мм*; **II** ($R^2 = NH_2$, R^5 = Br), т. кип. 190°/3,5 *мм*, т. пл. 144,5—145° (из бзл.) (после обработки кипящим спиртом фракции 168—188°/1,2 *мм* и остатка от перегонки), формилированием которого получают **II** (R^2 = NHCHO, R^5 = Br), т. пл. 167—168°, и **IIд**, выход 69 *г*, т. кип. 150—168°/1,2 *мм*, формилированием которого получают **IIе**, выход 30 *г*. Циклизацией **IIв** в присутствии **I** получают **V**, выход 80%, т. пл. 86—87° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 0,205 моля **II** ($R^1 = R^4 = NO_2$) в 650 *мл* горячего CH_3OH восстанавливают р-ром 0,369 моля NaHS (из 89 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 31 *г* $NaHCO_3$, 220 *мл* воды и 220 *мл* CH_3OH) при кипении смеси (30 мин.). Хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3 (250 *г*) получают **II** ($R^1 = NO_2$, $R^4 = NH_2$) (**IIж**), выход 80%, т. кип. 80—85°/0,01 *мм*, т. пл. 71° (после перекристаллизации из бзл.-петр. эф., т. пл. 64—64,5°). Формилированием последнего получают **II** ($R^1 = NO_2$, R^4 = NHCHO), т. пл. 130—131° (из сп.). Из эфир. экстракта (после обработки к-той) хроматографированием на Al_2O_3 и вымыванием смесью C_6H_6-CCl_4 (1 : 1) выделяют 5,5 *г* N-окиси 3,4-бензоциннолина, т. пл. 137—137,5° (из сп.). Формилированием **II** ($R^1 = R^4 = NH_2$) получают **VII**, т. пл. 145—146° (из сп.). Нагреванием смеси 3 *г* **VII**, 53 *г* $AlCl_3$ и 11 *г* NaCl (250—280°, 8 час.) и хроматографированием в C_6H_6 на Al_2O_3 получают **VIII**, выход 85%, т. пл. 209—210° (из сп., темнеет от 200°). УФ-спектр **VIII** (в сп.), $\lambda_{макс}$ *мμ* ($\lg \varepsilon_{макс}$): 236 (4,85), 256 (4,32), 268 (4,40), 305 (4,12), 318 (4,18), 330 (4,24), 344 (3,77), 352 (3,82), 362 (3,63) и 370 (4,02). Р-р 6 *г* Br_2 в 60 *мл* CH_3COOH добавляют при охлаждении к р-ру диазосоединения из 6 *г* **IIж**, 30 *мл* 30%-ной HBr и 150 *мл* воды. Выделившееся масло промывают водой (0°), осторожно нагревают в смеси 300 *мл* спирта и 50 *мл* CH_3COOH, выливают в воду, продукт хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают смесью C_6H_6-CCl_4 (1 : 1). Получают **II** ($R^1 = NO_2$, R^4 = Br) (**IIз**), выход 720 *мг*, т. пл. 70—

71° (из бал.-петр. эф.). Применение для разложения пербромида диазония CH_3COOH, спирта, ацетона и смеси CH_3OH-ацетона было менее успешно, так же как и попытки получить IIз по р-ции Зандмейера как с выделением, так и без выделения диазосоединения.
Р. Окунев

63530. К химии и антиконвульсивному действию новых производных гидантоина. Нитц, Перш, Шмидт (Zur Chemie und antikonvulsiven Wirkung neuer Hydantoinderivate. Nitz Rolf-Eberhard, Persch Walther, Schmidt Adolf), Arzneimittel-Forsch., 1955, **5**, № 7, 359-364 (нем.; рез. англ.)

В связи с важностью производных гидантоина в терапии эпилепсии синтезировано 57 новых замещ. гидантоинов $R^1(R^2)CN(R^3)CON(R^4)CO$ (**I**), исследованных фармакологически и клинически в качестве антиконвульсивных средств. Один из препаратов — 5-(3-фенантрил)-5-метилгидантоин (**II**) предложен для широкого медицинского применения в качестве антиконвульсивного средства (Багрозин). Замещ. **I** получены по измененным методикам, описанным ранее (Bucherer и др., J. pract. Chem., 1934, **140**, 291; 1934, **141**, 5; Bergs, герм. пат. 566094, 26.05.29; Biltz, Chem. Ber., 1908, **41**, 1379; 1909, **42**, 1792). Взаимодействием кетона, KCN и NH_4HCO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ при нагревании в разб. спирте под давлением в атмосфере CO_2 в автоклаве или взаимодействием KCNO с продуктом присоединения HCN к шиффову основанию из салицилового альдегида или же (для **I** с одинаковыми $R^1 = R^2 =$ арил) взаимодействием замещ. бензила с мочевиной в присутствии спирт. KOH. Фармакологич. исследования **I** проводились на мышах по измененному способу, предложенному ранее (Swinyard, J. Amer. Pharmac. Ass. (Sci. Ed.), 1949, **38**, 201—204) с испытанием на максим. электрошок (ЭШ) и максим. кардиазоловый шок (КШ). Мерой пригодности служит терапевтич. индекс (ТИ), т. е. отношение средней токсич. дозы (TD_{50}) к средней антиконвульсивной дозе (ED_{50}). 5-оксифенил-5-алкилгидантоины (**III**) показывают различный эффект в зависимости от положения HO-группы в фенильном кольце; пара-соединения, в отличие от орто-изомеров, неактивны. Простые аллиловые эфиры **III** показывают высокую активность, метилирование атома N в гидантоиновом кольце приводит к соединениям с высокой активностью против шока, вызванного кардиазолом. Гидантоины, содержащие в HO-группе основные, а в положении 5 алифатич. заместители, не обнаруживают существенной активности. Смесь 595 *г* 4-$HOC_6H_4COC_6H_5$ (**IV**), 240 *г* KCN, 480 *г* NH_4HCO_3, 2 *л* спирта и 2 *л* воды перемешивают в автоклаве под давлением CO_2 (35—40 *ати*, 125°, 18 час.), получают **I** ($R^1 = n$-HOC_6H_4, $R^2 = C_6H_5$, $R^3 = R^4 = H$), выход 292 *г*. Из маточных р-ров выделили 289 *г* **IV**. Аналогично из 150 *г* n-$HOC_6H_4COC_2H_5$, 75 *г* KCN, 150 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 600 *мл* спирта и 700 *мл* воды (18—20 *ати* CO_2, 75—80°, 10 час.), получают **I** ($R^1 = n$-HOC_6H_4, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = R^4 = H$), выход 75%. К 1 молю o-HOC_6H_4CHO добавляют (20 мин.) 75 *г* $C_4H_9NH_2$, выдерживают (70°, 30 мин.), полученную смесь по каплям вводят в 400 *мл* 75%-ной CH_3COOH, содержащей 38 *г* KCN, добавляют 37 *г* KCN и перемешивают до тех пор, пока т-ра не снизится до 0°. Затем прибавляют 87 *г* KCNO (30 мин., 0—5°) и после выдержки (1 час., 20°) нагревают (70°, 15 мин.), быстро добавляют по каплям 300 *мл* конц. HCl (50°), нагревают (95°, 1 час), добавляют 2 *л* холодной воды и охлаждают при 0°, получают **I** ($R^1 = o$-HOC_6H_4, $R^3 = н$-C_4H_9, $R^2 = R^4 = H$). Взаимодействием *o*- или n-HOC_6H_4COR (**V**) ($R = CH_3$, C_2H_5 или C_3H_7) с $CH_2{=}CHCH_2Br$ в метилэтилкетоне (**VI**) в присутствии K_2CO_3 получают с хорошими выходами *o*- или n-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4COR$ (при стоянии частично затвердевают) (перечисляются положение аллилоксигруппы, R, т. кип. в °C/*мм*): *o*, CH_3, 119—121/1; *o*, C_2H_5, 133—135/2; *o*, C_3H_7, 148—150/4 *мм*; *n*, CH_3, 135—137/2; *n*, C_2H_5, 162—163/8; *n*, C_3H_7, 145—147/1. Из 528 *г* *o*-аллилоксиацетофенона, 220 *г* KCN, 440 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 3,6 *л* 50%-ного спирта (давление CO_2, 80°, 20 час.), получают **I** ($R^1 = o$-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$), выход 592 *г*. Присоединением брома к **I** ($R^1 = o$- или n-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$) в $CHCl_3$ (~20°) получают с хорошими выходами **I** ($R^1 = o$- или n-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$), которые кристаллизуют из CH_3OH. К суспензии 369,4 *г* **I** ($R^1 = n$-$CH_2CHCH_2OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$) (**Ia**) в 3 *л* сухого $CHCl_3$ добавляют р-р 240 *г* Br_2 в 600 *мл* сухого $CHCl_3$ (20°) и перемешивают до обесцвечивания. Получают **I** ($R^1 = n$-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$), выход 90%. Алкилирование в положение 3 (R^4) проводят действием $(CH_3)_2SO_4$ или галоидных алкилов или аралкилов. Взаимодействием р-ра 100 *г* **Ia** в 800 *мл* спирта с 52 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в присутствии 140 *г* 12%-ного р-ра NaOH нагревают до растворения (1 мин.) и выдерживают 12 час. при 20°, получают 3-бензил-**Ia**, выход 73 *г*. Из $(n$-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4CO)_2$ (т. пл. 116—117°) действием NaOH и мочевины получают **I** ($R^1 = R^2 = n$-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, $R^3 = R^4 = H$). Взаимодействием **V** с $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ в **VI** в присутствии K_2CO_3 получают *o*- или n-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4COR$ (перечисляются положение диэтиламиноэтоксигруппы, R, т. кип. в °C/*мм*): *o*, CH_3, 157—162/1—2; *o*, C_2H_5, 166—172/2—3; *o*, C_3H_7, 172—178/2 *n*, CH_3, 178/2; *n*, C_2H_5, 181—183/1; *n*, C_3H_7, 184—188/1. Из 33 *г* o-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4COC_2H_5$, 12 *г* KCN, 25 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 200 *мл* 50% спирта (19 *ати* CO_2, 70—75°, 10 час.) получают **I** ($R^1 = o$-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = R^4 = H$), выход 26.2 *г*. Из 350 *г* n-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4COC_3H_7$ (**VII**), 118 *г* KCN, 230 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 1,6 *л* спирта и 1,5 *л* воды (CO_2, 80°, 16 час.) получают **I** ($R^1 = n$-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, $R^2 = C_3H_7$, $R^3 = R^4 = H$), выход 275 *г*. Из маточного р-ра выделяют 61 *г* **VII**. Из 506 *г* n-$C_6H_5OC_6H_4COCH_3$, 185 *г* KCN, 370 *г* $(NH_4)_2CO_3$ и 3,5 *л* 50%-ного спирта (20 *ати* CO_2, 85—90°, 18 час.), получают **I** ($R^1 = n$-$C_6H_5OC_6H_4$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$), выход 516 *г*. Из 74 *г* 1-N-пиперидинобутанона-3 (Arch. Pharm., 1927, S 591), 100 *мл* спирта, 35 *г* KCN, 80 *г* $(NH_4)_2 \cdot CO_3$ и 350 *мл* воды (21 *ати* CO_2, 75°, 6.5 часа) получают **I** ($R^1 = \beta$-пиперидиноэтил, $R^2 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$), выход 63 *г*. Из р-ра сухого основания 1-N-пиперидино-4,4-диметилпентанона-3 (полученного взаимодействием р-ра 117 *г* хлоргидрата в 200 *мл* воды с 60 *мл* 40%-ного NaOH при охлаждении), 300 *мл* спирта, 40 *г* KCN, 80 *г* NH_4HCO_3 и 350 *мл* воды (20 *ати* CO_2, 80—85°, 15 час.), получают **I** ($R^1 = \beta$-пиперидиноэтил, $R^2 = трет$-C_4H_9, $R^3 = R^4 = H$), выход 60 *г*. **I** с полициклич. ароматич. заместителями при $C_{(5)}$ получены из соответствующих ароматич. ацетилпроизводных. Из 484 *г* 3-ацетилфенантрена (т. пл. 71—72°) (**VIII**), 175 *г* KCN, 350 *г* $(NH_4)_2CO_3$, 2,8 *л* спирта и 1,4 *л* воды (20 *ати* CO_2, 85°, 18 час.) получают **II**, выход 570 *г*; из маточного р-ра выделяют 40 *г* **VIII** (т. кип. 212—220°/1 *мм*). Получены следующие **I** (перечисляются R^1, R^2, R^3, R^4, т. пл. в °C, TD_{50} *г/кг*, ЭШ ED_{50} *г/кг*, ТИ ЭШ, КШ ED_{50} *г/кг*, ТИ КШ): n-HOC_6H_4, C_6H_5, H, H, 307, >10,0, 6,0, —, 6,0, —; n-HOC_6H_4, CH_3, H, H, 244—246, > 10,0, 6,0, —, 6,0, —; n-HOC_6H_4, C_2H_5, H, H, 266—268, > 10,0, 6,0, —, 6,0, —; n-HOC_6H_4, $н$-C_3H_7, H, H, 245—246, > 10,0, 6.0, —, 6,0, —; o-HOC_6H_4, CH_3 H, H, 229—230,5, 1,75, 0,84, 2,1, 1,0, 1,75; o-HOC_6H_4, C_2H_5, H, H, 213—214, 1,6, 1,25, 1,3, 1,15, 1,4; o-HOC_6H_4, $н$-C_3H_7, H, H, 218,5, 4,1, 2,2, 1,9, 4,0, —; n-$HOC_6H_4CH_2$, H, H, H, 258—260, > 10,0, 6,0, —, 6,0, —; o-HOC_6H_4, H, CH_3, H, 273—274, 1,4, 2,0, —, 0,24, 5,8; o-HOC_6H_4, H, C_2H_5, H, 203, 0,56,

1,0, —, 0,38, 1,5; *о*-HOC_6H_4, H, *н*-C_3H_7, H, 216—217, 1,75, 2,0, —, 2.0, —; *о*-HOC_6H_4, H, $CH_2{=}CHCH_2$, H, 184—185, 0,32, 1,0, —, 0,32, 1,0; *о*-HOC_6H_4, H, *н*-C_4H_9, H, 193—194, 0,37, 0,5, —, 0,58, 0,64; *о*-HOC_6H_4, H, $CH_2BrCHBrCH_2$, H, 172—180, 2,1, 2,0, —, 2,2, 0,95; *о*-HOC_6H_4. H, $C_6H_5CH_2$-CH_2, H, 234—236,> 8,0, 5,0, —, 2,0, —; C_6H_5, H, CH_3, H (описан в пат. США 2466177; см. также J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 900), 177—179, 0,22, 0,075, 3,0, 0,072, 3,05; *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, H, 171, 1,3, 0,63, 2,06, 0,31, 4,2; *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H, 151, 0,73, 0,42, 1,7, 0,28, 2,6; *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, *н*-C_3H_7, H, H, 179,> 10,0, 5,0, —, 3,9, 2,5; *о*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, H, , 181—182,5, 1,1, 0,22, 5,0, 0,92, 1,1; *о*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H, 164—166, 0,65, 0,15, 4,3, 0,7, —; *о*-$CH_2{=}CHCH_2$-OC_6H_4, C_3H_7, H, H, 158—159, 1,75, 0,5, 3,5, 1,0, —; *п*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, H, 180—183, 10,0, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H, 169—171,> > 10,0, 6,0, —, 6,0, —; *п*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, *н*-C_3H_7, H, H, 159—161,> 10,0, 6,0, —, 6,0, —; *о*-$CH_2BrCHBrCH_2$-OC_6H_4, CH_3, H, H, 195—201, > 10,0, 8,0, —, 6,0, —; *о*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H, 177—177,5,> 10,0, 6,0, —, 6,0, —; *о*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, *н*-C_3H_7, H, H, 167—168,> 10,0, 8,0, —, 8,0, —; *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, CH_3, 137—138, 2,1, 0,73, 2,9, 0,22, 9,3; *п*-CH_2Br-$CHBrCH_2OC_6H_4$, C_3H_7, H, CH_3, 110—118,> 10,0, 4,0, —, 4,0, —; *о*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, CH_3, 193—194,> > 10,0, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, CH_3, H, C_6H_5CH, 114—115,> 10,0, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$CH_2{=}CHCH_2$-OC_6H_4, *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, H, H, 192—193,> 10,0, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$CH_2BrCHBrCH_2OC_6H_4$, *п*-$CH_2{=}CHCH_2OC_6H_4$, H, H, 80 (разл.),> 10,0, —, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$(C_2H_5)_2NCH_2$-$CH_2OC_6H_4$, CH_3, H, H, 168—169, 3,4, 2,0, —, 2,0, —; *п*-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H, 162,5—163, 4,2, 4,0, —, 4,0, —; *п*-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, C_3H_7, H, H, 153—154, 5,0, 3,0, —, 3,0, —; *о*-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, CH_3, H, H, 181,5—182,5, 2,0, 2,0, —, 2,0, —; *о*-$(C_2H_5)_2$-$NCH_2CH_2OC_6H_4$, C_2H_5, H, H. 195, 2,5, 2,5, —, 2,5, —; *о*-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$, C_3H_7, H, H, 156, 2,4, 2,0, 1,2, 2,5, —; морфолинометил, C_6H_5, H, H, 186—188, 4,6, 1,5, 3,05, 4,0, —; *п*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, H, H, 203—204, 0,66, 0,58, 1,1, 0,33, 2,0; *п*-BrC_6H_4, CH_3, H. H, 268—269, 3,0, 1,7, 1,7, 0,8, 3,7; *п*-ClC_6H_4, CH_3, H, H, 260—261, 1,0, 0,76, 1,3, 0,13, 7,7; *п*-$C_6H_5OC_6H_4$, CH_3, H, H, 183—184, 0,15, 0,34, 0,45, 0,145, 1,0; *п*-$C_6H_5OC_6H_4$, CH_3, H, CH_3, 151—152, 1,2, 3,2, 0,38, 0,77, 1,5; $(CH_3)_2NCH_2CH_2$, CH_3, H, H, 181—182,> 5,0, 4,0, —, 6,0, —; β-пиперидиноэтил, CH_3, H, H, 202—203, 2,5, 2,5, —, 2,5, —; *трет*-C_4H_9, CH_3 H, H, 222—223, 0,58, 1,1, 0,5, 0,38, 1,5; β-пиперидиноэтил, *трет*-C_4H_9, H, H, 248 (разл.),> 8,0, 4,0, —, 3,0, —; $(CH_3)_2NCH_2CH$-(CH_3), C_2H_5, H, H, 194, 4,5, 5,0, —, 6,0, —; β-пиперидиноизопропил, CH_3, H, H, 234—235, 5,0, 4,0, —, 6,0, —; $R^1R^2 = —CH\ (NCH_2)_4CH_2CH_2)(CH_2)_4$, H, H, 215—216, 3,6, 3,5, —, 3,0; $R^1R^2 = —(CH_2)_5$, —, H, CH_3, 208—210, 0,75, 0,6, —, 0,8, —; 3-фенантрил, CH_3, H, H, 236—238, 1,25, 0,1, 12,5, 0,11, 11,3; 3-пиренил, CH_3, H, H, 268—270, 0,17, 0,05, 3,4, —, —; 5-аценафтенил, CH_3, H, H, 214—216, 0,087, 0,038, 2,3, —, —.

Р. Окунев

63531. **Синтез анальгетиков. XI. Производные антипирина. Такахаси, Окада, Хори, Като, Канэмацу, Ямамото** (除痛剤の合成. 第11報. アンチピリン誘導體について. その3. 高橋酉藏, 岡田壽太郎, 堀幹夫, 加藤旭, 兼松顯, 山本泰男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 10, 1180—1186 (японск.; рез. англ.)

В связи с поиском болеутоляющих препаратов аналогов антипирина (I) синтезирован ряд $N_{(4)}$-замещ. 4-амино-I. При взаимодействии 4-метил-**II** и 4-этиламино-I (**III**) с $CH_3CHBrCOOH$ в присутствии P_2O_5 получены соответствующие 4-α-бромпропионил (метил-(**IV**) и этил (**V**))-амино-I (**IV**, т. пл. 134°; **V**, т. пл. 140°). При р-ции **IV** и **V** с $HN(R')_2$ ($R' = CH_3$ или C_2H_5), а также **II** и **III** с $HOOCCH(CH_3)N(R')_2$ в присутствии P_2O_5 получены следующие $(R')_2NCH(CH_3)$-CONR-I (приведены заместители и т. пл. в °С): $R = R' = CH_3$, 110; $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$, 104; $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, 108. При обработке 4-амино-I (**VI**) и **II** в HCl (к-та) $(CH_2O)_x$ и KCN или $ClCH_2CONH_2$ соответственно получены H_2NCOCH_2NR-I (приведены R и т. пл. в °С): R = H (**VII**), 195; *R* = CH_3, 158—159. Из **VII** при действии $C_2H_5CHBrCOBr$ получен $C_2H_5CHBrCONHCOCH_2$-NH-I, т. пл. 141°, который при обработке $(CH_3)_2NH$ превращен в $(CH_3)_2NCH(C_2H_5)CONHCOCH_2NH$-I, т. пл. 163°. При конденсации X—CHRCOX с *п*-$R'C_6H_4NH_2$ в присутствии K_2CO_3 синтезированы следующие R—CH(X)$CONHC_6H_4R'$=*п* (**VIII**) (приведены: X, R′, R и т. пл. в °С): Cl, H, H, 134,5; Br, H, CH_3, 99; Br, H, C_2H_5, 98; Br, CH_3, CH_3, 125; Br, OCH_3, CH_3, 119; Br, OC_2H_5, CH_3, 136. **VIII** действием **VI** превращены в соответствующие $R'C_6H_4NHCOCHRNH$-I (приведены R′, R и т. пл. в °С): H, H, 222; H, CH_3, 147—148; H, C_2H_5, 142—143; CH_3, CH_3, 139—140; OCH_3, CH_3, 149—150; OC_2H_5, CH_3, 143—144. При гидролизе I-$N(CH_3)CH_2SO_3Na$ (**IX**) конц. HCl получены **II** и $(CH_3)_2N$-I (**X**), в то время как гидролиз **IX** разб. HCl привел к **II** и в-ву «С», т. пл. 175°, которое при дальнейшем гидролизе HCl (к-та) дало **II** и CH_2O. В-во «С» при действии $NaHSO_3$ превращено в смесь **II** и **IX**, при действии HCOOH в OCHNH-I и **X**; при обработке $C_6H_5SO_2Cl$ — в (N-метил-N-4-антипиринил)-бензолсульфамид. В-во «С» на основании измеренного мол. в. 375, а также УФ-спектра, по мнению авторов, является *бис*-(4-метиламиноантипиринил)-метаном. **X** получен также при взаимодействии **VI** с CH_2O или с CH_2O и $NaHSO_3$ в HCl (к-та). Сообщение X см. РЖХим, 1957, 54408.

Р. Глушков

63532. **Исследования в ряду пиразолонов. XII. Новые методы получения 4-формилантипирина. Ледрю, Комб** (Recherches dans la série des pyrazolones. XII. Nouvelles méthodes d'obtention de la formyl-4 antipyrine. Ledrut J., Combes G.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 158—160 (франц.)

4-формилантипирин (I) получен осторожным окислением 4-оксиметилантипирина (II) *трет*-бутилхроматом (III) и действием N-бромсукцинимида (IV) на 4-аминометилантипирин (V). Последняя р-ция является новым примером обратимого непрямого перехода I в изомерный ему кетон, поскольку авторами осуществлена р-ция восстановления оксима 1-фенил-2-метил-4-ацетилпиразолона-5 в V (Bull. Soc. chim. France, 1952, **19**, 195). Гидрированием в присутствии скелетного Ni в спирте I снова переведен в II. Прибавляют 0,2 *г* CrO_3 в 0,44 *г* *трет*-C_4H_9OH (охлаждение во льду) и смесь разбавляют 0,7 *мл* безводн. C_6H_6. Прибавляют р-р III при охлаждении к р-ру 0,32 *г* II в 300 *мл* C_6H_6 и оставляют на 24 часа при ~20°. Осадок Cr-комплекса I (VI) (0,3 *г*), отфильтрованный через неделю, суспендируют в воде, встряхивают с 20%-ной H_2SO_4 и I экстрагируют $CHCl_3$. Из бензольного маточного р-ра, обработанного 20%-ной H_2SO_4, дополнительно выделяют I в виде 2,4-динитрофенилгидразона (VII). Общий выход I ~30%, т. пл. 158—160° (из сп.); VII, т. пл. 265° (разл.). Аналогично проводят окисление 10,9 *г* II в диоксане (выход I 35% и 12,1 *г* VI). VI содержит 21% Cr, нерастворим в органич. р-рителях и воде, легко разлагается на холоду 20%-ной H_2SO_4 или 50%-ной CH_3COOH. К суспензии 0,012 моля хлоргидрата V в 3 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ прибавляют небольшими порциями 0,1 моля IV и нагревают 2 мин. Из фильтрата после отделения сукцинимида получают 0,22 *г* VII. Сообщение XI см. Bull. Soc. chim. Belge, 1952, **61**, 331.

А. Точилкин

63533. **О производных меркаптоакриловой кислоты. Сообщение III. Синтезы с α-алкилмеркаптоакрилон-**

нтрилами. Гундерман (Über Mercapto-acrylsäure-Derivate. III. Mitteilung Synthesen mit α-Alkyk-mercapto-acrylnitrilen. Gunderman Karl-Dietrich), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 72—75 (нем.)

Дальнейшее исследование р-ции присоединения различных в-в к $CH_2{=}C(SR){-}(CN)$ (**I**) (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 22810) показало, что соединения с реакционноспособной CH_2-группой, такие как малоновый эфир (**II**) и ацетоуксусный эфир (**III**), способны присоединяться к **I** образованием моно- и дизамещ. $(C_2H_5OOC)_2CR'{-}CH_2{-}CH(SR)CN$ (**IVа** $R = CH_3$, $R' = H$; **б** $R = CH_3$, $R' = CH_2{-}CH(SCH_3)CN$) и $CH_3COC{-}(R')(COOC_2H_5){-}CH_2CH(SR)CN$ (**Va** $R = CH_3$, $R' = H$; **б** $R = CH_3$, $R' = CH_2{-}CH(SCH_3)CN$; **в** R = циклогексил, $R' = H$) соответственно. Удалось осуществить также присоединение HCN к **I** ($R = CH_2C_6H_5$) (**Ia**) и получить динитрил бензилмеркаптоянтарной к-ты (**VI**). Гидролиз **IVа** приводит к α-метилмеркаптоглутаровой к-те (**VII**). Из **Va** и фенилгидразина (**VIII**) или N-метил-**VIII** получены соответственно 1-фенил-3-метил-4- (β-метилмеркапто-β-цианэтил)-пиразолон-(5) (**IX**) и (после гидролиза) α-метилмеркапто-β-(антипирил-4)-пропионовая к-та (**X**). К 16,0 *г* **II** и 0,32 *г* $NaOCH_3$ прибавляют по каплям 9,9 *г* **I** ($R = CH_3$) при т-ре < 40°, оставляют на 12 час., экстрагируют эфиром **IVа**, выход 43%, т. пл. 120—121°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, и **IVб**, выход 23%, т. кип. 176—180°/0,01 *мм*, т. пл. 74—75° (из сп. и бзн.). 9,45 *г* **IVа** с 100 *мл* лед. CH_3COOH · конц. HCl (1 : 1) нагревают 5 час. при ≃100°, упаривают в вакууме, экстрагируют эфиром **VII**, выход 87%, т. кип. 172—173°/0,01 *мм*, т. пл. 78—79° (из бзл.). Из 13,0 *г* **III**, 0,26 г $NaOCH_3$ и 8,5 *г* **I** ($R = CH_3$), как описано для **IV**, получают **Va**, выход 50%, т. кип. 115—116°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4861, и **Vб**, выход 15%, т. кип. 192—195°/0,03 *мм*, 178—182°/0,01 *мм*. К C_2H_5ONa (из 0,2 *г* Na и 50 *мл* абс. сп.) и 15,6 *г* **III** прибавляют по каплям 16,7 *г* **I** ($R = C_6H_{11}$) при ≃ 46°, оставляют на 12 час. при ≃20°, смешивают с 1 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают в вакууме, растворяют в воде, экстрагируют эфиром **Vв**, выход 44%, т. кип. 151—153°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4972. 12,3 *г* **Va** и 5,58 *г* **VIII** нагревают 4 часа при ≃100°, растворяют в этилацетате и осаждают петр. эфиром **IX**, выход 81%, т. пл. 133—134° (из бзл.). 21,4 *г* **Va** и 10,1 *г* N′-метил-**VIII** нагревают (≃100° 3 часа и 130—140° 2 часа), прибавляют 200 *мл* 20%-ной HCl, нагревают (≃ 100°, 4 часа), упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 250 *мл* 1 н. NaOH, прибавляют лед. CH_3COOH до pH 7, подкисляют до pH 3—4, фильтруют, получают **X**, выход 49%, т. пл. 184—185° (испр.; из 50%-ного CH_3OH). Смесь из 2,0 *г* безводн. HCN и 11,7 *г* **Ia** прибавляют по каплям при встряхивании к смеси из 5 *г* диметилформамида и 1,5 *г* $(C_2H_5)_3N$ при 80—90°, нагревают еще 40 мин., получают **VI**, выход 57%, т. кип. 150—152°/0,01 *мм*. М. Линькова

63534. Синтез антитуберкулезных соединений. I. Изучение производных гидразона изоникотиноилметана и пиридилпиразолона. Арата, Сугияма, Аоки (抗結核劑の合成．第 1 報．Isonicotinoylmethane hydrazone 及び Pyridyl pyrazolone 系化合物．荒田義雄，杉山篤弘，青木勝夫），金澤大學薬學部研究年報，Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, **5**, 46—49 (японск.)

Исследована туберкулезно-бактериостатич. активность производных гидразона γ-ацетилпиридина γ-$(C_5H_4N)C(CH_3){=}NNHR$ (**I**) и пиридилпиразолона (**II**). Получены следующие производные **I** (приведено R, т. пл. в °C, миним. конц-ия в-ва, тормозящая рост бактерий): C_6H_5CO, 170, 1 : 4000; *о*-HOC_6H_4CO, 229—230, 1 : 4000; *n*-$O_2NC_6H_4CO$, 147—148,5, 1 : 16 000; *n*-$H_2NC_6H_4CO$, 238, 1 : 8000; *n*-HOC_6H_4CO, 285—287, 1 : 8000; *n*-$CH_3OC_6H_4CO$, 169—170, 1 : 8000; *о*-HO-*n*-$H_2NC_6H_3CO$, 280—281, 1 : 128 000 ~ 256 000; γ-$(C_5H_4N)CO$, 147—148,5; 1 : 128 000 ~ 256 000, и следующие производные **II** (приведено название в-ва, т. пл. в °C, миним. конц-ии): 1-фенил-3-(4-пиридил)-пиразолон, 210, 1 : 4000; 3-(2-пиридил)-пиразолон, 177, 1 : 16 000; 1-фенил-3-(2-пиридил)-пиразолон, 216,5, 1 : 8000. Т. Краснова

63535. Окисление 4,5-дифенилимидазолона-2. Даннавант (The oxidation of 4,5-diphenyl-2-imidazolone. Dunnavant W. R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1513 (англ.)

Окисление 4,5-дифенилимидазолона-2 (**I**) конц. HNO_3 при ~20° (Biltz, Ann., 1907, **368**, 173) приводит лишь к смеси бензила и N,N′-дибензоилмочевины. Найдены следующие условия для получения 4,5-дифенил-4,5-диоксиимидазолона-2 (**II**) окислением **I**: к суспензии 2 *г* **I** в 30 *мл* лед. CH_3COOH при 0° прибавляют охлажд. до 0° конц. HNO_3 (2 *мл*), к прозрачному р-ру добавляют 50 *мл* воды, перемешивают 30 мин., осадок дважды обрабатывают порциями по 30 *мл* спирт-эфира (1 : 3), выход **II** 43%, т. пл. 158—161° (разл.; желтеет при 155°, из сп.). С. Гурвич

63536. Пиридазины. I. Получение пиридазинов диеновым синтезом. Баранже, Левисалль (Pyridazines. I. La préparation des pyridazines par synthèse diénique. Baranger Pierre, Levisalles Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 704—708 (франц.)

Описан синтез 1,2-дикарбэтокси-1,2,3,6-тетрагидропиридазинов (**Ia—з**) присоединением диэтилового эфира азодикарбоновой к-ты (**II**) к соответствующим диенам (**IIIa—з**). **Ia—г** гидрированы над скелетным Ni или $Pd/SrCO_3$ в 1,2-дикарбэтоксипиперидазин (**IVа**), 3-метил-(**IVб**), 4-метил-(**IVв**) и 3,6-диметил-(**IVг**)-1,2-дикарбэтоксипиперидазины. **Ia—з** и **IVа, в** декарбэтоксилированы спирт. р-ром поташа в соответствующие 1,2,3,6-тетрагидропиридазины (**Va—з**), пиперидазин (**VIa**) и 4-метилпиперидазин (**VIб**); **IVб, г** в аналогичных условиях дают неопределяемые продукты; в случаях **Iг** и **IVа** получены также продукты монодекарбэтоксилирования: 1-карбэтокси-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (**VII**) и 1-карбэтоксипиперидазин (**VIII**). **Vж, з** дегидрированы в 3-метил-6-фенил-(**IX**) и 3,6-дифенил-(**X**)-пиридазины. Фуран, сильван и 2,5-диметилфуран, реагируя с **II**, дают лишь смолообразные продукты. В смесь 34,8 *г* **II** и 20 *мл* C_6H_6 пропускают **IIIa** или приливают по каплям **IIIб—д** в C_6H_6, причем т-ра повышается до 50—55°, смесь оставляют на 2 дня при 20°, отгоняют р-ритель и получают (указаны выход в % и т. кип. в °C/*мм*): **Ia**, 88—96, 166/20, $n^{24}D$ 1,4729, 1,1482; **Iб**, 92, 118/0,45 $n^{18}D$ 1,4707, d_4^{18} 1,1151; **Iв**, 75, 120/0,45, $n^{18,5}D$ 1,4760, d_4^{18} 1,1245; **Iг**, 86, 122/0,4, $n^{14,5}D$ 1,4692, d_4^{17} 1,0900; **Iд**, 78, 145/1, $n^{14}D$ 1,4795, d_4^{18} 1,1132. К кипящему р-ру 19 *г* **IIIe** в 40 *мл* C_6H_6 приливают по каплям 25,3 *г* **II** в 40 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа, на следующий день отгоняют р-ритель, приливают петр. эфир и получают (указаны выход в % и т. пл. в °C): **Ie**, 88, 47—48 (из эф.-пентана). Аналогично, но с нагреванием в течение 16 час. получают **Iж**, 93, 75—76 (из эф.-пентана), и **Iз**, 96, 132 (из CH_3CN). 22,8 *г* **Ia** в 50 *мл* спирта, содержащего 6 капель 40%-ного р-ра соды, гидрируют над скелетным Ni и выделяют (указаны выход в % и т. кип. в °C/*мм*): **IVа**, 93, 112—113/0,4, $n^{24}D$ 1,4642, d_4^{22} 1,1191, или **IVв**, 80, 121/0,9, $n^{19}D$ 1,4630; 12,1 *г* **Iб, г** гидрируют в спирте над 10%-ным $Pd/SrCO_3$ и получают **IVб**, 85, 128—129/0,9, $n^{24}D$ 1,4619; или **IVг**, 85, 114—116/0,45, $n^{23}D$ 1,4600. 31,5 *г* **Ia** и 32 *г* поташа в 125 *мл* спирта кипятят 3 часа, отделяют поташ, р-р перегоняют и получают **Va**, выход 76%, т. кип. 68,5°/20 *мм*, 160°/760 *мм*; дибензоильное производное (ДП), т. пл. 160,5° (из сп.).

Аналогично получают (указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. ДП в °С (из сп.)): **Vб**, 67, 67/18, 121; **Vв**, 68, 82—85/20, 126; **Vг**, 52, 65/13, 159; **Vд**, 85, 85/13 (т. пл. 45°), 166; **Vз**, 50, 155—156; **VIа**, 54, 149—150, $n^{17}D$ 1,4862, d_4^{17} 0,9716; пикролонат (ПЛ), т. пл. 190° (из C_3H_7OH); **VIб**, 37, 165/760; ПЛ, т. пл. 199° (из сп.).

R'' R' R''' R X—N—N—X I а-з V а-з

RC=CR'—CR''=CR''' III а-з

Iа — з X = $COOC_2H_5$; Vа — з X = H; а R = R' = R'' = R''' = H; б R = CH_3, R' = R'' = R''' = H; в R = R'' = R''' = H, R' = CH_3; г R = R''' = CH_3, R' = R'' = H; д R = R''' = H, R' = R'' = CH_3, е R = C_6H_5, R' = R'' = R''' = H; ж R = C_6H_5, R' = R'' = H, R''' = CH_3; з R = R''' = C_6H_5, R' = R'' = H

24,3 *г* **Iе**, 20 *г* поташа и 80 *мл* спирта кипятят 2 часа, приливают 0,1 *л* воды и 40 *мл* конц. HCl, затем подщелачивают 80 *мл* конц. NH_3 и извлекают бензолом **Vе**, 75, 179—181/20, т. пл. 43—48°; производное N'-фенилтиомочевины (ФТМ), т. пл. 107—108° (из CH_3OH). В аналогичных условиях получают **Vж**, выход 30%, т. пл. 90° (из циклогексана (IX)). 22,8 *г* **Iа** или **IVа**. 11,2 *г* поташа и 60 *мл* спирта кипятят 3 часа, продукт перегоняют и получают **VII**, выход 50%, т. кип. 120°/15 *мм*, $n^{21}D$ 1,4940, d_4^{18} 1,1379; ФТМ, т. пл. 116° (из сп.), или **VIII**, выход 60%, т. кип. 114—116°/20 *мм*, $n^{17}D$ 1,4755, d_4^{17} 1,0846; ФТМ, т. пл. 122° (из сп.). К 1,74 *г* **Vж** и 4 *мл* пиридина в 10 *мл* CCl_4 приливают 3,2 *мл* Br_2 в 2 *мл* CCl_4, кипятят 10 мин., извлекают р-ром соды, отгоняют р-ритель и получают **IX**, выход 33%, т. пл. 103° (из **XI**). К 1,18 *г* **Vз** в 10 *мл* кипящей CH_3COOH приливают 1,6 *г* Br_2 в 12 *мл* CH_3COOH, кипятят 10 мин., выливают в р-р 5 *г* поташа в 0,1 *л* воды и отделяют **X**, выход 54%, т. пл. 225° (из ксилола).

Д. Витковский

63537. Синтез производных пиридазина. VI. Продукты окисления серусодержащих соединений пиридазина. VII. Нуклеофильное замещение у пиридазинов. Такахаяси (ピリダジン誘導體の合成. 第6報. 含硫化合物の酸化成績體について. その2. 第7報. 求核的置換反應について. 高林昇), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 11, 1293—1296; 1296—1299 (японск.; рез. англ.)

VI. При окислении 3-алкокси (или 3-фенокси)-6-алкил-(или фенил)-тиопиридазинов RS—C=NN=C(R')CH=CH (I) 30%-ной H_2O_2, а также $KMnO_4$ в CH_3COOH или H_2SO_4 получены моно-, ди- и триокиси I и измерены их УФ-спектры. Показано, что N-окиси I обладают сильным поглощением в длинноволновой части спектра. Легкость окисления I связана с характером заместителей у I: электроноакцепторы затрудняют окисление, тогда как электронодоноры дают обратный эффект. Перечисляются R, R', число молей окислителя (30%-ная H_2O_2), среда, т-ра в °С и время р-ции в часах, т-ра плавления соответствующей окиси: CH_3, Cl, 4 $(NH_4)_2S_2O_4$, 5 н. H_2SO_4, 30, 24, 136 (?); C_2H_5, Cl, 1,1 H_2O_2, 40%-ная CH_3COOH, 90, 3, 150.5 (моно); C_2H_5, Cl, 1,5 $KMnO_4$, 20, 0,25, 151 (моно); $(CH_3)_2CH$, Cl, 1,1, H_2O_2, CH_3COOH, 90, 4, 150 (моно); $(CH_3)_2CH$, Cl, 1,5 $KMnO_4$, 5 н. H_2SO_4, 90, 1, 145 (ди); C_6H_5, Cl, 5, H_2O_2, CH_3COOH, 90, 8, 190—191 (моно); C_6H_5, Cl, 1,5 $KMnO_4$, 5 н. H_2SO_4, 90, 0,25, 158 (ди); CH_3, CH_3O, 3 H_2O_2, CH_3COOH, 90, 12, 199 (три); CH_3, CH_3O, 1, H_2O_2, CH_3COOH, 2, 200, 5 (три); CH_3, CH_3O, 1 $KMnO_4$, CH_3COOH, 20, 0,25, 99 (ди); C_6H_5, CH_3O, 3 H_2O_2, CH_3COOH, 90, 6, 186 (три) или 220 (ди); CH_3, C_6H_5O, 1 $KMnO_4$, 50%-ная CH_3COOH, 90, 2, 120 (ди); C_2H_5, C_6H_5O, 1,1 H_2O_2, 30%-ная CH_3COOH, 90, 4, 136 (моно).

VII. При взаимодействии 3-хлор-6-замещ. пиридазинов с CH_3ONa, $C_6H_5OH(K_2CO_3)$, $C_6H_5SH(K_2CO_3)$, KSH и 80%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ синтезированы следующие R—C=N—N=C(R')—CH=CH (II) (перечислены R, R', т-ра р-ции в °С, время р-ции в час., т. пл. в °С): Cl, OH (30%-ная H_2O_2 в CH_3COOH), 90, 4, 140; SC_6H_5, OCH_3, 120, 6, масло; $NHNH_2$, OCH_3, 110, 6, 158—161; SH, OC_6H_5, 90, 4, 145; OC_6H_5, SCH_3, 120, 6, 100,5; OCH_3, SC_2H_5, 90, 4, 51,5; OCH_3, $SCH(CH_3)_2$, 90, 4, 62; Cl, $SCH(CH_3)_2$, 120, 6, 61; OCH_3, SO_2CH_3, 30, 1, 99; OCH_3, OCH_3, 90, 2, 107; $NHNH_2$, SO_2CH_3 (**IIа**), 30, 0,25, 163. При взаимодействии (90°, 1 час) 3-хлор-6-фенилмеркаптопиридазина с CH_3ONa получена смесь 3,6-диметокси- и 3-метокси-6-фенилмеркаптопиридазинов. Из 3-хлор- и 3-фенокси-6-меркаптопиридазинов при обработке 80%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ соответственно получены 3-хлор-(**III**) и 3-фенокси-(**IV**)-6-гидразинопиридазины. При циклизации **IIа** и **IV** 80%-ной HCOOH получены 6-метилсульфонил-(**V**) и 6-фенокси-(**VI**)-S-триазоло-(4,3-b)-пиридазины, т. пл. 181° и 201,5° соответственно. Аналогично из **III** получен 6-хлор-S-триазоло-(4,3-b)-пиридазин, из которого, помимо **V** и **VI**, синтезированы 6-этокси- (т. пл. 176,5°), 6-метилмеркапто- (т. пл. 165°), 6-этилмеркапто- (т. пл. 126,5°) и 6-фенилмеркаптопиридазины. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 47998.

Р. Глушков

63538. 4,5-замещенные пиридазины. I. Кураиси (4,5-substituted pyridazines. I. Kuraishi Tsukasa), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 497—499 (англ.)

При конденсации OCH—CCl=CRCOOH (**I**, **а** R = Cl) с гидразинсульфатом (**II**) (ср. Grundmann C., Chem. Ber., 1948, **81**, 1) получен 4,5-дихлорпиридазон-3 (**III**), который переведен в 3,4,5-трихлорпиридазин (**IV**). При действии на **IV** спирт. NH_3 образуется смесь 5,6-дихлор-(**Vа**) и 3,5-дихлор-4-аминопиридазина (**Vб**). При каталитич. гидрировании **V** переходят в 4-аминопиридазин (**VI**). Для **V** остается возможным строение 5-аминодихлорпиридазина. Приведены кривые УФ-спектров **V**, **VI** и 3-6-дихлор-**VI**. Попытки конденсации **I** (R = OH или OC_6H_5) с **II** не привели к успеху. К конц. водн. р-ру 3,9 *г* **Iа** при 80—100° прибавляют смесь 3,1 *г* **II** и 3 *г* CH_3COONa и отфильтровывают 3,5 *г* **III**, т. пл. 199—200° (из воды). 20 *г* **III** в 150 *мл* $POCl_3$ кипятят 5 час. и выделяют 20 *г* **IV**, т. кип. 117—118°/14—15 *мм*, т. пл. 61° (из разб. ацетона). 8 *г* **IV** нагревают (запаянная трубка, 120—130°, 5 час.) с абс. спиртом, насыщ. NH_3, удаляют р-ритель, остаток кипятят 20 мин. с 20 *мл* $CHCl_3$, охлаждают несколько часов, отделяют 2,8 *г* **Vб**, т. пл. 176—178° (из воды); фильтрат упаривают и получают 2 *г* **Vа**, т. пл. 150—151° (из воды). Смесь 2 *г* **Vа**, 30 *мл* спирта, 0,98 *г* NaOH и 1,2 *г* 10%-ной Pd/C гидрируют, фильтрат упаривают и получают 0,5 *г* **VI**, т. пл. 128—129° (из этилацетата). 2 *г* **Vб**, 5 *мл* 25%-ного NH_4OH, 25 *мл* CH_3OH и 1,4 *г* 8%-ного Pd/C аналогично дают 0,4 *г* **VI**; ацетильное производное, т. пл. 259—260° (из сп.).

Б. Дубиния

63539. Пурины, пиримидины и глиоксалины. IV. Циануроцилы из аминов и аминокислот. Аткинсон, Шоу, Уорренер (Purines, pyrimidines, and glyoxalines. Part IV. Cyanouracils from amines and amino-acids. Aktinson M. R., Shaw G., Warrener R. N.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4118—4123 (англ.)

Производные 5-циануроцила (**I**) или 3-метил-**I** (**II**) получены действием аминов, аминокислот и гидразинов на $NCC(=CHOC_2H_5)CONRCOOC_2H_5$ (**III** R = H; **IIIа** R = CH_3). Из р-ции **III** с $C_2H_5NH_2$ (**IV**), $XC_6H_4NH_2$ или $C_6H_5CONH_2$ (**V**) удается выделить промежуточное в-во — $NCC(=CHNHR)CONHCOOC_2H_5$ (**VIа** R = C_2H_5; **б** R = XC_6H_4; **в** R = COC_6H_5) соответственно. $(CH_3)_2NH$ (**VII**) или $(C_2H_5)_2NH$ (**VIII**) в р-ции с **III** образуют $CNC(=CHNR_2)CONHCOOC_2H_5$ (**IX** R = CH_3; **IXа** R = C_2H_5) соответственно. При наличии избытка али-

фатич. амина или в присутствии щелочи циклизация с образованием **I** идет с колич. выходом; при этом **VI** выделить не удается, тогда как в р-ции **III** с $XC_6H_4NH_2$ без щелочи циклизация не идет. Более активно реагирует **IIIa**; с $C_6H_5NH_2$ в р-ре спирта он образует 1-фенил-**II**. Изучены УФ-спектры полученных в-в и определены R_f некоторых из них в системе: пропан-2-ол (95%; 68 *мл*) — 10 н. HCl (20 *мл*) — вода (12 *мл*). Из 8,5 *г* $CNCH_2COOH$, 8,9 *г* $H_2NCOOC_2H_5$ и 7,6 *г* $POCl_3$ (70°, 30 мин.) получают $CNCH_2CONHCOOC_2H_5$, выход 75%, т. пл. 166° (из сп.). Его превращают в **III** (см. сообщение, РЖХим, 1956, 35905) с выходом 55—75%, т. пл. 122° (из этилацетата (**X**)). Нагревают 10 мин. взвесь 2 *г* **III** в р-ре 0,85 *г* **IV** в 10 *мл* воды, выделяют 2 *мл* 10 н. HCl 1-этил-**I** (**XI**), выход 96%, т. пл. 209° (из сп.), R_f = 0,63. Аналогично получают другие 1-алкил-**I** (перечислены алкил, выход в %, т. пл. в °С, R_f): *н*-C_3H_7, 95, 165, 0,75; $(CH_3)_2CH$, 72, 274, 0,68; *н*-C_4H_9, 98, 190, 0,76; *втор*-C_4H_9, 97, 265, 0,79; *изо*-C_4H_9, 73, 221, 0,80; *н*-C_5H_{11}, 50, 176, 0,84; *изо*-C_5H_{11}, 58, 215, 0,86; $C_6H_5CH_2$, 65, 234, 0,78; циклогексил, 97, 324, —. Смешивают 1,25 *г* **III** в 20 *мл* спирта с р-ром 0,26 *г* **IV** в 4 *мл* 95%-ного спирта при 0,5°, при —50° выделяют **VIa**, выход 72%, т. пл. 144°; при кипячении р-ра **VIa** в спирте происходит превращение **VIa** в **XI**. Нагревание р-ра 5 *г* **III** в 50 *мл* спирта с 4,1 *г* *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ в 50 *мл* спирта приводит к **VIб** ($X = SO_2NH_2$), выход 78%, т. пл. 214° (из сп.). Аналогично синтезированы следующие **VI** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$C_6H_4NO_2$, 92, 198; *n*-C_6H_4COOH, 92, 220; 2-нафтил, 82, 156; 2-пиридил, 81, 256; 3-пиридил, 81, 160 (разл.). При нагревании 0,5 *г* **III** в 15 *мл* спирта с 0,33 *мл* 33%-ного р-ра **VII** в спирте (15 мин.) получают **IX**, выход 47%, т. пл. 142°. Аналогично из 1 *г* **III** и 0,35 *г* **VIII** получают **IXa**, выход 65% т. пл. 90° (из ацетона при —50°). Из 1 *г* **III** и 0,57 *г* **V** (30 мин., 160°) образуется **VIв**, выход 59%, т. пл. 158° (из ацетона). Нагревают при 80° взвесь 0,2 *г* **VIб** (X = H) в 5 *мл* 1 н. NaOH и выделяют HCl (к-той) 0,12 *г* 1-фенил-**I**. Аналогично из **VI** ($R = C_6H_5NH$) образуется 1-анилино-**I**, тогда как из 0,5 *г* **VI** (R = *n*-$NO_2C_6H_4$), после кипячения 30 мин. в 10 *мл* 2 н. NaOH и подкисления 2,1 *мл* 10 н. HCl, получают амид 1-*n*-нитрофенилурацилкарбоновой-5 к-ты, выход 60%, т. пл. 328° (из воды). 0,4 *мл* 60%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 5 мин. с 1 *г* **III** в 10 *мл* спирта, получают 0,65 *г* смеси в-в, из которого выделяют 1-амино-**I** (**XII**), т. пл. 288° (из сп.), и более растворимую в спирте гидразиниевую соль **XII**, т. пл. 142°. 5 *г* **III** встряхивают 15 мин. с р-ром 1,8 *г* H_2NCH_2COOH в 12 *мл* 2 н. NaOH, затем нагревают с 2,4 *мл* 10 н. NaOH и выделяют HCl (к-той) 5-цианурацилуксусную-1 к-ту (**XIII**), выход 85%, т. пл. 233° (разл.; из воды), *Rf*=0,44; Na-соль **XIII**, т. пл.>300° (моногидрат). Аналогично синтезированы рацематы следующих замещ. **XIII** CH=C(CN)CONH—CON—CHR-COOH, (перечислены R, исходная к-та, *Rf*, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, *dl*-аланин, 0,58, 94, 202 (из X + петр. эф.) (этиловый эфир, т. пл. 112°); *н*-C_3H_7, *dl*-норвалин, 0,80, 93, 176; *изо*-C_3H_7, *dl*-валин, 0,77, 56, 254; *н*-C_4H_9, *dl*-норлейцин, 0,80, 99, 196; *втор*-C_4H_9, *dl*-изолейцин, 0,81, 92, 198; *изо*-C_4H_9, *l*-лейцин, 0,80, 73, 206, $[\alpha]^{19}D$ —48,8° (*c* 0,98; в воде); *н*-C_5H_{11}, *dl*-амино-*н*-октановая к-та, 0,88, 90, 137; $HOCH_2CH_2$, *dl*-серин, 0,44, 91, 168 (из **X** + петр. эф.); $H_3CS(CH_2)_2CH_2$, *dl*-метионин, 0,69, 51, 161 (из **X** + петр. эф.); $HOOCCH_2$, *dl*-аспарагиновая к-та, 0,53, 52, 218 (извлекают из водн. р-ра **X**, очищают с помощью анионита (Деацидита FF); H_2NCOCH_2, *dl*-аспарагин, 0,23, 81, 189 (из *l*-аспарагина, т. пл. 198°); $HOOCCH_2CH_2$, *dl*-глутаминовая к-та, 0,50, 42, 193 (из *l*-глутаминовой к-ты, т. пл. 191°); $C_6H_5CH_2$, *dl*-фенилаланин, 0,80, 64, 186 (из **X** + петр. эф., затем воды); *n*-$HOC_6H_4CH_2$, *l*-тирозин, 0,74, 96, 234°, $[\alpha]^{16,6}D$ —169° (*c* 2,37; в воде). Из р-ра 1,87 *г* монохлоргидрата *dl*-лизина (**XIV**) в 11,4 *мл* 1,8 н. NaOH и 4,4 *г* **III** аналогично получают 1,5-*бис*-(5-цианурацил-1)-капроновую к-ту, выход 68%, т. пл. 218—220° (сжимается при 160—170°), т-ра плавления этилового эфира (обработкой Pb-соли в спирте H_2S) 263°. Аналогично из 2,43 *г* *dl*-$H_2NCH_2CH(CH_3)COOH$ и 5 *г* **III** образуется 5-цианурацил-1-(α-метилпропионовая к-та), выход 99%, т. пл. 275° (из воды). 1 *г* **IIIa** с т. кип. 138°/0,4 *мм*, полученного из $CNCH_2CON(CH_3)COOC_2H_5$ (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 34554) нагревают с р-ром 0,4 *г* **IV** в 6 *мл* спирта, при охлаждении получают 1-этил-**II**, выход 85%, т. пл. 133° (из сп.). Аналогично получены следующие производные **II** (перечислены заместитель в положении 1, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 40, 156; C_6H_5, 83, 235; *n*-$HOOCC_6H_4$, 278; $HOOCCH_2$ (добавляют NaOH), 110; 2-пиридил, 64, 204; 3-пиридил, 64, 167; H_2N, 60, 128; C_6H_5NH, 78, 210. Нагреванием смеси 1 *г* **IIIa** и 0,74 *г* *n*-$H_2NC_6H_4COOH$ в 20 *мл* спирта (10 мин.) получают CNC-$(=CHNHC_6H_4X)CON(CH_3)COOC_2H_5$ (**XV** X = COOH), выход 80%, т. пл. 254° (разл.; из ацетона). 2 *г* $H_2NC_6H_4SO_2NH_2$ с 2,6 *г* **IIIa** дают **XV** ($X = SO_2NH_2$), выход 84%, т. пл. 140° (разл.). 1,95 *г* **XIII** нагревают с 25 *мл* 2,5 н. NaOH (2 часа, 85—95°), выделяют 7 *мл* 10 н. HCl моногидрат 5-карбамоилурацилуксусной-1 к-ты, т. пл. 275° (разл.; из сп. и воды). Кипячение 3,6 *г* **XIII** с 75 *мл* 6 н. HCl (8 час.) приводит к 5-карбоксиурацилуксусной-1 к-те (**XVI**), выход 1,1 *г*, т. пл. 275° (разл.; из воды). Аналогично из 50 *мг* 5-циан-1-α-карбоксифенэтилурацила и 2 *мл* 6 н. HCl образуется соответствующая 5-карбоновая к-та, т. пл. 222° (разл.). Из р-ции 5 *г* **III** с 3,1 *г* $H_2NCH_2CONHCH_2COOH$ получают 1-(N-карбоксиметилацетамид)-**I** (**XVII**), выход 90%, т. пл. 251—253° (разл.; из воды). Гидролиз **XIII** и **XVII** 6 н. HCl в обоих случаях приводит к **XVI**. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 41169.

Е. Головчинская

63540. Производные хиназолонов как возможные антималярийные препараты. **Бами, Дхатт** (Potentiality of quinazolone derivatives as antimalarials. Bami H. L., Dhatt M. S.), Current Sci., 1957, **26**, № 3, 85—86 (англ.)

Синтезированы производные хиназолона-4 (**I**) для изучения влияния различных заместителей в положениях 2,3 и 6 на антималярийные свойства в-в. Эквимолекулярные кол-ва N-ацетил- или N-пропионил-производных 5-замещ. антраниловых к-т и замещ. ариламинов (и 6-метокси-8-аминохинолина) конденсируют в присутствии PCl_3 в сухом толуоле при кипячении (6 час.). Р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растирают с щелочью и **I** кристаллизуют из разб. спирта или CH_3OH (перечисляются заместители в положениях 2, 3, 6, т. пл. в °С): CH_3, *o*-$C_2H_5OC_6H_5$, Br (**Ia**), 135; C_2H_5, *n*-$CH_3OC_6H_5$, Cl, 128; C_2H_5, *n*-$C_2H_5OC_6H_5$, CH_3, 170; C_2H_5, *o*-ClC_6H_5, CH_3, 88—90; C_2H_5, *n*-ClC_6H_5, Br, 171; C_2H_5, *n*-ClC_6H_5, Cl, 185; C_2H_5, *o,n*-$Cl_2C_6H_4$, CH_3, 135; C_2H_5, *o,n*-$Cl_2C_6H_4$, Br (**Iб**), 134; C_2H_5, 6′-метоксихинолил-8′, H (**Iв**), 196—198. **Ia, б** оказались неактивными против *P. gallinaceum*, но более токсичными, чем хинин, а **Iв** — неактивным и нетоксичным в-вом.

Б. Дубинин

63541. Пиперазины. I. Синтезы цитратов алкильных эфиров 1-метилпиперазин-4-дитиоугольной кислоты и 1-метил-4-арилтиокарбамилпиперазинов. **Вэнь Гуан-лин, Дун Юн-мин, Сун Хун-цзян, Чжан Ци-кай** (二氮六圜衍生物. I. 1-甲基-二氮六圜-4-二硫代甲酸烴酯檸檬酸鹽及 1-甲基-4-芳基氨基硫代甲醯二氮六圜檸檬酸鹽的合成 . 文廣伶，董永明，宋鴻琍，

張其楷），化學學報， Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 5, 379—385 (кит.; рез. англ.)

При обработке N-метилпиперазина (I) C_2H_5ONa и CS_2 получена Na-соль N-метилпиперазин-4-дитиоугольной к-ты (II), из которой при действии галоидоалкилов синтезированы следующие S-алкилпроизводные II RSSC—$NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2$ (III) (приведены R, выход в % и т. кип. в °C/5—6 *мм*): CH_3, 81,6, 142—144,5; C_2H_5, 75,3, 156—159; C_3H_7, 73,4, 169—172; C_4H_9, 86,2 182—184; $CH_2C_6H_5$, 89,8, 219—221. При обработке III лимонной к-той получены их цитраты (соответственно III перечислены выход в % и т. пл. цитрата в °C): 82,5, 112,5—113,5; 95,4, 125—126,5; 85,1, 130—131,5; 88,7, 132—133; 89, 158—159. Действием на I ArNCS синтезированы следующие N-метил-4-арилтиокарбамилпиперазины (IV) (приведены Ar, выход в% и т. пл. в °C): 3-хлор-4-метилфенил, 81, 149—150; *n*-толил, 86,2, 132—134; 3-хлорфенил, 74,3, 143—144; 3-оксифенил, 90, 173,5—174. Из IV получены их цитраты (соответственно IV приведены выход в % и т. пл. в °C): 92, 110,5—112; 86, 140—141; 94, 117—118,5; 87, 226,5—227,5. Р. Г.

63542. О действии гидразина на N-ацильные и N-аминоацильные производные дикетопиперазинов. **Акимова Л. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 1047—1049

При взаимодействии гидразина (Ia) или гидразингидрата (Iб) как с ацилированными, так и аминоацилированными дикетопиперазинами происходит колич. переацилирование и переаминоацилирование, сопровождавшееся регенерацией свободного дикетопиперазина (II) (РЖХим, 1954, 14585). Р-ция в спирте, эфире или $CHCl_3$ идет на холоду почти мгновенно, поэтому I может служить своеобразным реагентом на присутствие в производных II N-ацильной и N-аминоацильной связей. Перечисляются реагенты, р-рители, полученные в-ва: Iб и диацетилфенилаланинангидрид, $CHCl_3$, фенилаланинангидрид (III) и ацетилгидразид (IV) (из маточного р-ра); Ia и ди-(фталилглицил)-III, $CHCl_3$, III и фталилглицилгидразид; Ia и ди-(фталилаланил)-III, $CHCl_3$, III и фталилаланилгидразид (V); Iб и ди-(фталилвалил)-III, абс. спирт, III и фталилвалилгидразид; Iб и N,N′-ди-(фталиллейцил)-III, абс. $CHCl_3$, III и фталиллейцилгидразид (VI); Ia и диацетил-II, спирт или эфир. II и IV; Ia и моноацетил-II, спирт, II и IV; Iб и N,N′-ди-(фталиллейцил)-глицинангидрид, спирт (~ 100°, 1 час), II и VI; Iб и N,N′-ди-фталилаланил)-глицинангидрид, спирт, II и V. Строение гидразидов доказывалось наличием соответствующей аминокислоты в кислотном гидролизате (хроматография на бумаге). Б. Дубинин

63543. Производные хиноксалина. Часть III. Циклизация 3,4-дигидро-3-оксохиноксалин-2-карбоксиуреидов в 1,2,3,4-тетрагидро-3-оксохиноксалин-2-спиро-5′-гидантоины. Кларк-Льюис. Часть IV. Дигидрооксо-1,4,5-триазанафталинкарбоксиуреиды и родственные спирогидантоины. Кларк-Льюис, Томпсон. Часть V. Разложение 1-окиси 3,4-дигидро-4-метил-3-оксохиноксалин-2-карбокси-N-метиланилида серной кислотой. Кларк-Льюис (Quinoxaline derivatives. Part III. Cyclisation of 3 : 4-dihydro-3-oxoquinoxaline-2-carboxyureides to 1 : 2 : 3 : 4-tetrahydro-3-oxoquinoxaline-2-spiro-5′-hydantoins. Clark-Lewis J. W. Part IV. Dihydro-oxo-1 : 4 : 5-triazanaphtalene-carboxyureides and related spirohydantoins. Clark-Lewis J. W., Thompson M. J. Part V. Decomposition of 3 : 4-dihydro-4-methyl-3-oxoquinoxaline-2-carboxy-N-methylanilide 1-oxide with sulphuric acid. Clark-Lewis J. W.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 422—430; 430—439; 439—442 (англ.)

III. 3,4-дигидро-3-оксохиноксалинкарбоксиуреиды-2 (I) под действием водн. р-ра Na_2CO_3 циклизуются в 1,2,3,4- тетрагидро-3- оксохиноксалин-2- спиро-5′-гидантоины (II); последние образуются также при метилировании I в ацетоне в присутствии K_2CO_3. IIa, синтезированный из Ia, получен также из 3,4-дигидро-4-метил-3-оксохиноксалинкарбоновой-2 к-ты (III) (через хлорангидрид) с N,N′-диметилмочевиной (IV). IIa не гидролизуется конц. HCl, но с конц. водн. NaOH превращается в III, декарбоксилированную в 1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалин (V), а со смесью H_2SO_4 и CH_3COOH образует метиламид III (VI). Нитрозирование IIa и IIб приводит к 1-нитрозо-IIa (VII) и 1-нитрозо-IIб (VIII) соответственно; VII восстановлением превращается в IIa. Под действием KOH VII разлагается с образованием 3-метиламино-V (IX), полученного также исходя из 3-хлор-V (X). Циклизация Iб дает IIв. 1-ацето-IIв (XI) при метилировании приводит к 1-ацето-IIa (XII). IIв селективным метилированием переведен последовательно в IIг и IIa; полученный из Ia IIд действием CH_2N_2 превращен в IIг. Конденсацией Iв синтезирован IIе. Из этилового эфира 3-оксихиноксалинкарбоновой-2 к-ты (XIII) получен амид (XIV) и метиламид (XV) той же к-ты, из XIV — соответствующий анилид (XVI). Амид III (XVII) и VI синтезированы метилированием XIV и XV; диметиламид III (XVIII) получен из III через смешанный ангидрид, метиланилид III (XIX) — через ее хлоргидрид. Конденсация XIII с *о*-фенилендиамином (XX) приводит к 2,2′- спиро-ди- (1,2,3,4-тетрагидро-3- оксохиноксалину) (XXI), переведенному в условиях ацетилирования в 3-ацетоксихиноксалин-2-карбокси- *о* -ацетамидоанилид (XXII). Приведены УФ-спектры ряда полученных в-в. Смесь 40 *г* IIa, 75 *г* безводн. K_2CO_3 и 32 *мл* CH_3J нагревают в 500 *мл* ацетона 24 часа, выход IIa 87%, т. пл. 194° (из CH_3OH); кипячением IIa с CH_3COCl (2 часа) получают XII, выход 80%, т. пл. 206° (из CH_3OH); 2 *г* III, 20 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* $SOCl_2$ нагревают (100°, 2 часа), упаривают в вакууме досуха, остаток кипятят с 2 *г* IV в 40 *мл* C_6H_6 3 часа, оставляют на 14 час., из органич. слоя выделяют IIa, выход 67%. 2 *г* IIa и 10 *мл* 10 н. NaOH кипятят в 90 *мл* спирта 2 часа, добавляют 30 *мл* воды, спирт отгоняют, смесь подкисляют 12 н. HCl, выход III 40%, т. пл. 175° (разл.; из воды и CH_3OH). V получено из III, т. пл. 120—121° (из бал.-петр. эф.). 3 *г* IIa нагревают (100°, 75 мин.) в 12 *мл* смеси H_2SO_4 и CH_3COOH (100 : 45), выливают в 100 *мл* ледяной воды, через 14 час. $CHCl_3$ извлекают VI · H_2O, выход 5%, т. пл. 165—166° (из CH_3OH). 6 *г* IIa в 40 *мл* CH_3COOH нитрозируют 2,2 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, выход VII 96%, т. пл. ~ 170° (разл.; из сп.); при гидрировании VII на 5%-ном Pd/C с почти колич. выходом получают IIa. Аналогично VII из IIб получают VIII, выход 65%, т. разл. > 200° (из CH_3OH). 4,3 *г* VII обрабатывают 50%-ным KOH под слоем эфира, полностью отгоняют CH_3NH_2 и из остатка выделяют IX, выход 53%, т. пл. 158° (из CH_3OH); 0,5 *г* X кипятят 2 часа с 40 *мл* 25%-ного водн. CH_3NH_2 и 40 *мл* CH_3OH, упаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в 2 н. HCl и выделяют NH_4OH IX, выход 82%; ацетильное производное, т. пл. 205° (из CH_3OH). Аналогично IX из 3-хлор-1,2-дигидро-2-оксохиноксалина с CH_3OH и NH_4OH получают 3-метокси-V, выход 88%, т. пл. 123°, побочный продукт — 3-амино-V, т. пл. 278°. В 50 *мл* воды, содержащей ~ 1,5 *экв* Na_2CO_3, растворяют при нагревании 2 *г* Iб, фильтрат подкисляют 2 н. HCl, выход IIв 90%, т. пл. 238° (разл.; из водн. сп.); IIв получают также нагреванием Iб с K_2CO_3 в ацетоне 14 час. 0,3 *г* IIв кипятят 45 мин. с 3 *мл* CH_3COCl + 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме досуха, выход XI 50%, т. пл. 294° (разл.; из воды); при метилировании 0,13 *г* XI CH_3J (с K_2CO_3 в ацетоне) получают 0,083 *г* XII. Обрабатывая 1 *г* IIв эфир. р-ром CH_2N_2 (48 час.), получают 0,8 *г* IIг, т. пл. 272—273° (из водн. диметил-

формамида (XXIII)); IIг метилируют CH_3J (K_2CO_3, ацетон), выход IIа почти колич. 6,2 *г* Iа растворяют при нагревании в водн. р-ре $\cdot Na_2CO_3$, фильтрат подкисляют 12 н. HCl, выход IIд $\cdot$ 0,5 H_2O 82%, т. пл. 250° (разл.; из водн. сп. или водн. XXIII); IIд описан ранее (Bednarczyk, Marchlewski, Bull. Acad. polon. Sci., 1938, 506, A, 529) как изомерный уреид. При обработке IIд эфир. р-ром CH_2N_2 получают IIг. 0,1 *г* Iв кипятят в 40 *мл* воды, содержащей ~1,5 *экв* Na_2CO_3, фильтрат подкисляют 2 н. H_2SO_4, выход IIе 90%, т. пл. 225—226° (разл.; из водн. сп.). 3-метоксихиноксалинкарбоксиуреид-2 (King, Clark-Lewis, I. Chem. Soc., 1951, 3379) гидролизуют водн. р-ром Na_2CO_3 в 3-метоксихиноксалинкарбоновую-2 к-ту, выход 67%, т. пл. 140—142° (разл.); последнюю CH_2N_2 переводят в метиловый эфир, т. пл. 107°. Обработкой XIII NH_4OH (*d* 0,88) в CH_3OH получают XIV, выход 80%, т. пл. 308° (разл.). Смесь 2 *г* XIII и 20 *мл* 25%-ного водн. CH_3NH_2 оставляют на 8 час. и подкисляют 12 н. HCl, выход XV 65%, т. пл. 310—311° (разл.; из воды или водн. CH_3OH).

Iа-е IIа-е XXXIа-к XXXIIа-к

Iа R = H, б R = CH_3, в R = C_6H_5; IIа R = R′ = R″ = CH_3; бR = C_6H_5, R′ = R″ = CH_3; в R = CH_3, R′ = R″ = H; г R = R′ = CH_3, R″ = H; д R = R′ = R″ = H; е R = C_6H_5, R′ = R″ = H; XXXI, XXXIIа R = H, R′ = $COOC_2H_5$; б R = CH_3, R′ = $COOC_2H_5$; в R = H, R′ = COOH; г R = CH_3, R′ = COOH; д R = R′ = H; е R = CH_3, R′ = H; ж R = CH_3, R′ = $CONH_2$; з R = CH_3, R′ = $CONHCOCH_3$; и R = H, R′ = $CONH_2$; к R = CH_3, R′ = NHCH

1 *г* XIV кипятят с 10 *мл* $C_6H_5NH_2$ 8—10 час. и 2 н. HCl выделяют XVI, выход ~100%, т. пл. 343—345° (разл.; из водн. XXIII). 3,6 *г* XIV, 4 *г* безводн. K_2CO_3 и 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ кипятят в 100 *мл* ацетона 3 часа и выделяют XVII, выход 83%, т. пл. 254—255° (из воды); аналогично из XV получают VI $\cdot$ H_2O, выход 70%. 4,5 *г* III обрабатывают 1 *экв* $(C_2H_5)_3N$ и 1 *экв* $ClCOOC_4H_9$-*н* при 0—10°, полученный р-р оставляют с избытком водн. $(CH_3)_2NH$ на 14 час. и выделяют XVIII, выход 19%, т. пл. 115° (из бал.-петр. эф.). 3 *г* III обрабатывают 10 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* C_6H_6 (100°, 2 часа), упаривают в вакууме досуха и остаток растворяют в C_6H_6, содержащем $C_6H_5NHCH_3$, выход XIX 25%, т. пл. 169° (из бзл.-петр. эф. или сп.). 1 *г* XIII, 0,5 *г* XX и 0,8 *мл* спирта нагревают в 2,5 *мл* водн. CH_3COOH (1 : 1) 20 час. при 100°, осадок от горячего фильтрования, промытый CH_3COOH, извлекают 150 *мл* кипящего спирта и отфильтровывают XXI, выход 77%, т. пл. > 375° (желтеет при 200—250°, частично разл. ~350°, высаживание сп. из XXIII); 0,5 *г* XXI нагревают (100°, 6 час.) с CH_3COCl + $(CH_3CO)_2O$, выход XXII 0,15 *г*, т. пл. 230° (разл.; из сп.); при быстром растворении XXI в кипящем $(CH_3CO)_2O$ выделяют *о*-ацетамидоанилид. Часть II, РЖХим, 1953, 357.

IV. При р-ции аллоксана (XXIV) с 2,3-диамино-(XXVа), 3-амино-2-метиламино-(XXVб) и 2-амино-3-метиламинопиридинами (XXVв) получены 3-окси-1,4,5-триазанафталинкарбоксиуреид-2 (XXVIа), 3,4-дигидро-4-метил- 3-оксо- 1,4,5- триазанафталинкарбоксиуреид-2 (XXVIб) и 1,2-дигидро-1-метил-2-оксо-1,4,5-триазанафталинкарбоксиуреид-3 (XXVII) соответственно (ср. Rudy, Majer, Ber., 1938, 71, 1323; 1939, 72, 940); последние легко циклизуются в соответствующие изомерные 1,2,3,4-тетрагидро-3-оксо-1,4,5-триазанафталин- 3 -спиро-5′-гидантоин (XXVIIIа), 4-метил-XXVIIIа (XXVIIIб) и 1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-2-оксо-1,4,5-триазанафталин-3-спиро-5′-гидантоин (XXIX). Диэтиловый эфир мезоксалевой к-ты (XXX) с XXV образует эфиры (XXXIа, б) и (XXXIIа, б), при щел. гидролизе которых (кроме XXXIIа) выделены соответствующие к-ты (XXXIв, г) и (XXXIIг); XXXIв получена также при гидролизе XXVIа, а XXXг — при гидролизе XXVIб и XXVIIIб; в кислой среде XXXIв и XXXIIа образуют ди-(1,2,3,4-тетрагидро-4-метил-4-оксо - 1,4,5 - триаза-2-нафтилиден) (XXXIII) и ди-(1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-2-оксо-1,4,5-триаза-3-нафтилиден) (XXXIV). Декарбоксилирование XXXIв, XXXIг и XXXIIг приводит соответственно к в-вам (XXXIд), (XXXIе) и (XXXIIе). XXXIб и XXXIIб переведены в амиды (XXXIж) и (XXXIIж) и далее в ацетильные производные (XXXIз) и (XXXIIз). Аналогично аминированием XXXIа синтезирован амид (XXXIи). При обработке XXVIIIб CH_2N_2 выделены 3′-метильное (XXXVа) и 1′,3′-диметильное (XXXVб) производные; аналогично из XXIX получены 3′-метильное и 1′,3′-диметильное производные — (XXXVIа) и (XXXVIб). Щел. гидролиз 1-нитрозопроизводного XXXVб (XXXVII) приводит к 3,4-дигидро-4-метил-2-метиламино-3-оксо-1,4,5-триазанафталину (XXXIк). Из 7 *г* XXV и 15 *г* XXIV $\cdot$ H_2O в 300 *мл* воды получают XXVIа, выход 96%, т. пл. 283—285° (разл.; переосаждением CH_3COOH из NH_4OH). 2,4 *г* XXVб и 5 *г* XXIV $\cdot$ H_2O в 75 *мл* воды дают XXVIб, выход 91%, т. пл. 232° (разл.). 1,2 *г* XXVв и 2,5 *г* XXIV $\cdot$ H_2O в 37 *мл* воды образуют XXVII $\cdot$ 0,5 H_2O, выход 91%, т. пл. 193° (разл.); XXVII, т. пл. 284° (разл.). К кипящей суспензии 0,9 *г* XXVIа в 70 *мл* воды добавляют 3 *мл* 2 н. KOH, нейтрализуют 2 н. HCl и выделяют XXVIIIа, выход 78%, т. пл. 280° (разл.; из CH_3OH) (выход XXVIIIа при 1-часовом кипячении XXVIа с 1 н. HCl — 80%). Выход XXVIIIб из XXVIб по предыдущему 80%, с 2 н. HCl (100°, 30 мин.) — 85%, т. пл. 240° (разл.); 1-ацетильное производное (CH_3COCl + $(CH_3CO)_2O$, кипячение 3 часа, выход 46%), т. пл. 263—264° (разл.; из водн. сп.). Аналогично циклизацией XXVII получают XXIX, выход 90%, т. пл. 284—287° (разл.); 4,1′-диацетильное производное, т. пл. 204°, и повторно т. пл. 268° (разл.; из сп.). 4 *г* XXVа и 10 *мл* XXX в 60 *мл* воды + 80 *мл* спирта кипятят 2 часа, смесь XXXIа и XXXIIа (выход 62%) раскристаллизовывают из спирта, XXXIа, выход 2,5 *г*, т. пл. 213—214°; XXXIIа, выход 0,09 *г*, т. пл. 247—254° (разл.). 1,7 *г* XXVб кипятят 20 мин. с 2,6 *г* XXX в 20 *мл* спирта, разбавляют 60 *мл* воды и выделяют XXXIб, выход 65%, т. пл. 119,5—120° (из водн. сп.). При кипячении 1 *г* XXVв и 1,5 *г* XXX в 10 *мл* спирта 30 мин. получают XXXIIб, выход 51%, т. пл. 161—162° (из сп.). 2,9 *г* XXXIа гидролизуют (100°, 2 мин.) 100 *мл* 2 н. KOH и после нейтр-ции 2 н. HCl выделяют XXXIв, выход 76%, т. пл. 232° (разл.; переосаждение из NH_4OH); из 0,5 *г* XXVIа с 10 *мл* 2 н. KOH (кипячение 90 мин.) с подкислением до pH ~2 получают XXXIв, выход 32% при кипячении фильтрата (или XXVIа с 2 н. HCl) выделяют малое кол-во в-ва (аналог XXXIV?), т. пл. > 360°. XXXIг получают щел. гидролизом XXXIб или гидролизом 0,5 *г* XXVIб 10 *мл* 2 н. KOH (100°, 1,5 часа) с последующим подкислением и экстракцией $CHCl_3$ с выходом 20%, или аналогичным гидролизом 1 *г* XXVIIIб (3 часа), выход 42%, т. пл. 186° (разл.; из бзл.). 0,75 *г* XXXIIб в 15 *мл* 2 н. HCl кипятят 30 мин., нейтрализуют 2 н. KOH, выход XXXIIг 63%, т. пл. 143° (разл.); XXXIIг $\cdot$ 1,5 H_2O, т. пл. 146—148° (разл.; из воды); XXXIIг $\cdot$ H_2O, т. пл. 163° (разл.); XXXIIг получают также щел. гидролизом XXVII. 0,5 *г* XXXIIб кипятят 3 часа с 30 *мл* 2 н. HCl, подщелачивают NH_4OH, выход XXXIV 35%, т. пл. > 360° (разл.); аналогично из XXXIб получают XXXIII, выход 30%, т. пл. 303—304° (разл.). 1,9 *г* XXXIв пиролизуют в атмосфере N_2 при 250° (2—3 мин.), остаток возгоняют (230°/2 *мм*), выход XXXIд 38%, т. пл. 239—240° (из воды), выход до 60%, получают при 240° в условиях вакуум-возгонки; XXXIе получают, пиролизуя XXXIг (190°, 2—3 мин.), выход 56%, т. пл. 117° (из гексана), а также обработкой р-ра 0,3 *г*

XXXIд в 50 *мл* $CHCl_3$ + 10 *мл* CH_3OH, ~ 0,16 *г* CH_2N_2 в 10 *мл* эфира (5°, 4 часа), выход **XXXIe** 15%. При пиролизе **XXXIIг** с последующей вакуум-возгонкой (210°/15 *мм*) получают **XXXIIe**, выход 35%, т. пл. 223—224° (из бзл.), растворением остатка в HCl и подщелачиванием NH_4OH выделяют **XXXIV**, выход 30%. 0,3 *г* **XXXIa** обрабатывают 5 *мл* NH_4OH (*d* 0,88), через ~ 12 час. растворяют в избытке воды, упаривают в вакууме досуха, выход **XXXIв** 92%, т. пл. > 360° (разл. > 300°). К 0,5 *г* **XXXIб** в 10 *мл* CH_3OH добавляют 20 *мл* CH_3OH, насыщ. NH_3, выход **XXXIж** почти колич., т. пл. 284—285° (разл.; из сп.). 0,5 *г* **XXXIIб** в 25 *мл* спирта обрабатывают 20 *мл* NH_4OH, упаривают в вакууме досуха, выход **XXXIIж** 39%, т. пл. 264—265° (разл.; из воды). Кипячением 0,2 *г* **XXXIж** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают **XXXIз**, выход 74%, т. пл. 204—205° (из бзл. или водн. сп.); последний выделяют при кипячении 1 *г* **XXVIб** с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 7 час., выход 60%, а также исходя из **XXVIIIб** ($(CH_3CO)_2O$, 2 часа), выход 54%. 0,14 *г* **XXXIIж** кипятят 1 час с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают, остаток растворяют в 50 *мл* кипящего C_6H_6 и, концентрируя р-р, выделяют **XXXIIз**, выход 53%, т. пл. 195—196°. Суспензию 1 *г* **XXVIIIб** в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают 180 *мл* эфир. р-ра CH_2N_2 (из 9 *г* N-метил-N-нитрозотолуол-*п*-сульфонамида) 2 часа, выход **XXXVa** 60%, т. пл. 254—255° (из воды), при гидролизе 2 н. KOH получают **XXXIг**; выход **XXXVa** из 1 *г* **XXVIб** и CH_2N_2 (0°, 3 часа) 44%. 4 *г* **XXVIIIб** в 500 *мл* CH_3OH обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2 (из 30 *г* метилнитрозомочевины (**XXXVIII**)) 3 часа, р-рителем отгоняют, остаток растворяют в 80 *мл* кипящей воды, при охлаждении отделяют 0,65 *г* **XXXVa**, из упаренного маточного р-ра C_6H_6 извлекают **XXXVб**, выход 0.56 *г*, т. пл. 174—175° (из бзл.). Из 0,6 *г* **XXIX** в 600 *мл* CH_3OH с 1 *г* CH_2N_2 в 100 *мл* эфира получают **XXXVIa**, выход 36%, т. пл. 287° (из водн. CH_3OH); последний выделяют также при обработке **XXVII** эфир. р-ром CH_2N_2. Р-р 1,1 *г* **XXIX** в 1 *л* CH_3OH обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2 (из 20 *г* **XXXVIII**), р-р концентрируют до 200 *мл*, снова действуют CH_2N_2 (из 30 *г* **XXXVIII**, 24 часа), выход **XXXVIб** 33%, т. пл. 218—219° (из водн. CH_3OH и из бзл. или воды). Из 0,6 *г* **XXXVб** в 50 *мл* воды + 4 *мл* CH_3COOH при 0° с водн. р-ром 0,4 *г* $NaNO_2$ получают **XXXVII**, выход 89%, т. разл. 155—220° (из водн. CH_3OH). 0,6 *г* **XXXVII** кипятят 10 мин. с 60 *мл* 2,5 н. NaOH и отфильтровывают **XXXIк**, выход 35%, т. пл. 211—212° (из воды).

V. 1-окись **XIX** (**XXXIX**), полученная окислением **XIX** или *бис*-N-метиланилида оксиминомалоновой к-ты (**XL**) (Usherwood, Whiteley, J. Chem. Soc., 1923, **123**, 1069), с H_2SO_4 образует 1,2-дигидро-1-метил-3-*о*-метиламинофенил-2-оксохиноксалин (**XLI**), не идентичный с 1,2-дигидро-1-метил-3-N-метиланилино-2-оксохиноксалином (**XLII**), полученным из **X** с $C_6H_5NHCH_3$. Р-ция с H_2SO_4 является новым видом N → орто-перегруппировки с выделением CO_2. Прямой синтез **XLI** осуществлен из **XX** и 1-ацетилизатина через 3-*о*-ацетамидофенил-2-оксихиноксалин (**XLIII**) (Schunck, Marchlewski, Chem. Ber., 1896, **29**, 197; Buraczewski, Marchlewski, Chem. Ber., 1901, **34**, 4008), 3-*о*-ацетамидофенил-1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалин (**XLIV**) и 3-*о*-аминофенил-1,2-дигидро-1-метил-2-оксохиноксалин (**XLVa**), последний переведен в 1,2-дигидро-1-метил-2-оксо-3-*о*-(толуол-*п*-сульфамидо)-фенилхиноксалин (**XLVб**), прометилирован в соответствующий толуол-*п*-сульфон-N-метиланилид (**XLVв**) и гидролизован в **XLI**. Строение **XXXIX** подтверждено также восстановлением **XIX** в 1,2,3,4-тетрагидро-4- метил-3- оксохиноксалин-2- карбокси-N-метиланилид (**XLVI**), идентичный с в-вом, полученным (см. Usherwood) при восстановлении **XXXIX**. 1 *г* **X** и 0,55 *мл* $C_6H_5NHCH_3$ в малом кол-ве CH_3OH нагревают (100°, 30 мин.) без холодильника, массу промывают водой и из остатка выделяют 0,985 *г* **XLII**, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). 37,8 *г* диамида малоновой к-ты переводят в *бис*-метиланилид малоновой к-ты (**XLVII**) (Freund, Chem. Ber., 1884, **17**, 137; Vorländer, Herrmann, Chem. Ber., 1898, 31, 1826), выход 83%; в р-р 54 *г* **XLVII** в 100 *мл* $CHCl_3$ пропускают NOCl (0°, 1,5 часа), упаривают (5 час.) и добавлением CH_3OH выделяют сольват **XL** · CH_3OH, выход 83%, т. пл. 105—106° (разл.; из CH_3OH); в параллельном опыте при разбавлении водой CH_3OH-маточного р-ра выделяют небольшое кол-во *бис*-метиланилида мезоксалевой к-ты, т. пл. 170°. При окислении 10 *г* сольвата $H_2Cr_2O_4$ (см. Usherwood) получают **XXXIX**, выход 37%, т. пл. 191° (из сп.). 1 *г* **XIX** в 5 *мл* CH_3COOH нагревают с 1 *мл* 30%-ной H_2O_2 72 часа при 56°, добавляя после 24- и 48-часового нагревания дополнительно по 0,5 *мл* H_2O_2, и разбавляют двумя объемами воды, выход **XXXIX** ~ 50%. 1 *г* **XIX** в 20 *мл* CH_3COOH восстанавливают 1 *г* Zn-пыли и разбавлением фильтрата водой выделяют **XLVI**, выход 70%, т. пл. 187° (из сп.). 15 *г* **XLIII**, 11 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 20 *г* безводн. K_2CO_3 кипятят в 150 *мл* ацетона 7 час., выход **XLIV** 64%, т. пл. 202—204° (из CH_3COOH); 2 *г* **XLIV** кипятят с 100 *мл* 12 н. HCl в 100 *мл* спирта несколько часов, р-р упаривают в вакууме до малого объема и выливают в NH_4OH, выход **XLVa** 94%, т. пл. 185—186° (из сп.). 4,3 *г* **XLVa** и 4 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ нагревают (100°, 2 часа) в 10 *мл* пиридина, выливают в воду и подкисляют, выход **XLVб** 92%, т. пл. 148° (из сп.); из 6,2 *г* **XLVб**, 5 *мл* CH_3J и 10 *г* безводн. K_2CO_3 в 100 *мл* ацетона (кипячение 14 час.) получают **XLVв**, выход 86%, т. пл. 195° (из водн. CH_3COOH и из CH_3OH). 4,5 *г* **XLVв** гидролизуют (100°, 1 час) 10 *мл* смеси $CH_3COOH + H_2SO_4$ (45 : 100) и, подщелачивая, выделяют **XLI**, выход 88%, т. пл. 135° (из CH_3OH); N-нитрозопроизводное, т. пл. 199° (разл.; из CH_3OH). К 5 *мл* 92%-ной H_2SO_4 при охлаждении (< 0°) добавляют 1,5 *г* **XXXIX**, после полного растворения смесь выливают в 250 *мл* воды, при подщелачивании фильтрата выделяют **XLI** с выходом 75%. Часть II см. РЖХим, 1953, 357. С. Гурвич

63544. Синтезы в ряду феназинкарбоновых кислот. V. Феназинилакриловая кислота и ее производные. Розум Ю. С., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 6, 776—779

Разработан метод получения β-(феназинил-2)-акриловой к-ты (**I**) и получен ряд ее производных. Синтезированы β-(феназинил-2)-пропионовая к-та (**II**) и β-(феназинил-2)-акролеин (**III**). Нагревают (~ 100°) до прекращения выделения CO_2 р-р 4,16 *г* 2-формилфеназина (**IV**), 4,16 *г* малоновой к-ты и 0,5 *мл* пиперидина в 50 *мл* пиридина, кипятят еще 5 мин., выливают в воду и слегка подкисляют, выход **I** 100%, т. пл. 249° (хроматографирование в дихлорэтане на Al_2O_3; из *н*-C_4H_9OH); при 263° к-та декарбоксилируется; метиловый эфир (**V**) (5 *г* **I**, 50 *мл* CH_3OH, 6 *мл* H_2SO_4, кипятят 3 часа), выход 62%, т. пл. 159° (хроматографирование в C_6H_6 на Al_2O_3). Аналогично получены эфиры (приводится название, выход в %, т. пл. в °C): этиловый, 59, 126; *н*-пропиловый, 51, 124 (из CH_3OH); изопропиловый, 31, 117) (из бзл.); *н*-бутиловый, 50, 102,5 (из сп.). Кипятят (1,5 часа) 1,2 *г* **I** и 8 *мл* $SOCl_2$; отгоняют в вакууме $SOCl_2$ досуха; приливают петр. эфир и опять отгоняют в вакууме досуха; к полученному хлорангидриду **I** (**VI**) прибавляют 20 *мл* конц. NH_4OH и через 12 час. отделяют амид **I**; выход 100%, т. пл. 266° (из сп.). 1 *г* **VI** с 25 *мл* 20%-ного водн. р-ра $(C_2H_5)_2NH$ оставляют на 12 час., сгущают и получают диэтиламид **I**, выход 91%, т. пл. 164° (хроматографирование в дихлорэтане на Al_2O_3). Кипятят (0,5 часа) 1 *г* **VI**, 50 *мл* сухого C_6H_6 и 3 *г* анилина; получают фениламид **I**, выход 100%, т. пл. 251° (из пиридина). Аналогично получают *о*-толиламид **I**, выход 77%, т. пл. 243° (из пиридина), и *м*-толиламид **I**, выход 84%,

т. пл. 2?3° (из пиридина). 1 *г* **V** в 5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (~ 20°, 24 часа и кипячение 30 мин.) дают гидразид **I**, выход 60%, т. пл. 238° (из пиридина). К охлажд. 20 *мл* CH_3ONa (0,8 *г* Na) прибавляют 2 *г* порошка $NH_2OH \cdot HCl$, фильтруют и смешивают р-р с 0,5 *г* **V** в 10 *мл* CH_3OH, встряхивают 10 мин., отделяют Na-соль β-(феназинилпропенил-2)-гидроксамовой к-ты, промывают эфиром, выход 93%; растворяют полученную соль в 10 *мл* воды, подкисляют 5%-ной HCl, выпадает свободная к-та, т. пл. 255° (разл., из диоксана). Суспендируют 4,16 *г* **IV** в 40 *мл* воды с 0,2 *г* NaOH; медленно при 0° по каплям прибавляют 40%-ный водн. р-р 2,5 *г* ацетальдегида; через 2,5 часа размешивают (5 час.) без охлаждения; из осадка извлекают в аппарате Сокслета лигроином **III**, выход 68%, т. пл. 172° (разл.); фенилгидразон, т. пл. ?59°; тиосемикарбазон (0,46 *г* **III**, 50 *мл* спирта, 0,2 *г* тиосемикарбазида в 5 *мл* воды кипятят 2 часа), выход 0,5 *г*, т. пл. 253° (из сп.). К 1 *г* **I** в 30 *мл* воды и 5 *мл* 10%-ного NaOH медленно прибавляют 30 *г* HgNa (2,5%) в течение 6 час.; через 12 час. фильтрат подкисляют HCl (к-той); выпадает **II**, выход 94%, т. пл. 175° (из лед. CH_3COOH). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 861. П. С.

63545. Изучение влияния сульфогруппы на химические реакции. III. Новый способ получения 1,2,5,6-дибензофеназина (*асимм*-нафтазина). Шривер, Баман, Краус (Zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe auf chemische Reaktionen, III. Eine neue Darstellung von 1.2; 5.6-Dibenzo-phenazin (asymm. Naphthazin). Schriever Karl, Bamann Eugen, Kraus Christine), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 564—566 (нем.)

При быстром нагревании (350—400°) 2-аминонафталинсульфокислоты-1 получен в виде сублимата 1,2,5,6-дибензофеназин (**I**), выход 40%, т. пл. 283° (после промывки сп.). Из 1-аминонафталинсульфокислоты-2 выход **I** значительно меньше. Различие в поведении обоих изомеров обусловлено тем, что сульфогруппа в α-положении из-за близости второго кольца отщепляется и замещается с большей легкостью. Другие испытанные изомеры аминонафталинсульфокислоты также образуют **I** и наименьший выход его получен в том случае, когда сульфогруппа находилась в положении 7. М. Линькова

63546. Конденсация некоторых изонитрозокетонов с *о*-фенилендиамином. Сообщение III. Исследования в области гептатриазинов. Спараторе (Condensazione di alcuni isonitroso-chetoni con la *o*-fenilendiammina. Nota III. Ricerche sulle eptatriazine. Sparatore Fabio), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 951—964 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение II, РЖХим, 1956, 43196) с целью получения гептатриазинов по аналогии с синтезом октотетразинов из *о*-аминофенилгидразина и монооксимов фенантренхинона (**I**) и изатина (**II**) (см. Guha, Quart, J. Indian Chem. Soc., 1925, **2**, 83; 1926, **3**, 41) изучена р-ция между *о*-фенилендиамином (**III**) и изонитрозоацетоном (**IV**), изонитрозоацетофеноном (**V**), **I**, **II**, нитрозохлоридом лимонена (**VI**), камфохинонгидразоном (**VII**), этиловым эфиром α-изонитрозоацетоуксусной к-ты (**VIII**) и анилидом α-изонитрозоацетоуксусной к-ты (**IX**). Ни в одном случае гептатриазины получены не были. Р-ция между **III** и **IV** или **V** в различных условиях (нагревание смеси в отсутствие р-рителей или в присутствии спирта, C_6H_6, ксилола, пиридина, в присутствии сухого HCl) проходит с образованием метилглиоксима (**X**) и метилхиноксалина (**XI**) и соответственно нитрила изонитрозофенилуксусной к-ты (**XII**) и фенилхиноксалина (**XIII**). Аналогично при р-ции **III** с **I** и **II** образуются фенантренхиноксалин (**XIV**) и изатинхиноксалин (**XV**). Из **III** и **VI** получается дигидрохиноксалин (**XVI**), а из **III** и **VII** соответствующий хиноксалин (**XVII**). Изонитрозокамфора не реагирует с **III**. В случае **VIII** и **IX** наблюдается разложение последних на нитрилы и к-ты с последующей конденсацией с **III** и дальнейшими превращениями, в результате которых **VIII** дает 2-метил-3-оксихиноксалин

XVI XVII

(**XVIII**) и немного 2-метилбензимидазола (**XIX**), а **IX** в зависимости от условий — *о*-аминодифенилмочевину (**XX**), продукт разложения первоначально образующегося цианформанилида, или дифенилмочевину (**XXI**) и **XIX**. Смесь эквимолярных кол-в **III** и **IV** нагревают 10 час. в токе азота на кипящей водяной бане или 0,5 часа в атмосфере CO_2 при 105—110°, обрабатывают 2 н. HCl, извлекают эфиром **X**, выход ~ 80%, из кислого р-ра подщелачиванием и извлечением эфиром выделяют **XI**. Аналогично из **III** и **V** (CO_2, 105°, 15 мин.) получают **XII**, т. пл. 126—128° (из воды), и **XIII**, т. пл. 76—78° (из сп.). 1,5 *г* **II** и 1 *г* **III** нагревают при 170—180° 5 час., обрабатывают 10%-ным KOH, получают **XV**, т. пл. 288—293° (из пиридина). 1 *г* **I** и 0,6 *г* **III** нагревают 1 час на водяной бане, 30 мин. при 150°, промывают кипящим CH_3OH, выделяют **XIV**, т. пл. 220° (из пиридина). 0,02 моля **VI** и 0,04 моля **III** в 10 *мл* спирта нагревают кратковременно до начала р-ции на водяной бане, добавляют воду, масло обрабатывают смесью 10 *мл* конц. HCl, 5 *мл* воды и 5 *мл* CH_3OH отделяют хлоргидрат **XVI**, светло-оранжевые кристаллы разлагаются, не плавясь. 1,6 *г* **VII** и 0,94 *г* **III** нагревают 2 часа при 130—150°, извлекают спиртом, получают **XVII**, т. пл. 78—80° (осажден из спирт. р-ра водой). 4 *г* **III**, 6,5 *г* **VIII** и 50 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа, отгоняют 30 *мл* спирта, получают **XVIII**, т. пл. 250° (из разб. сп.), из маточного р-ра выделяют **XIX**, т. пл. 174—176° (из разб. сп.). Аналогично из **III** и **IX** (кипячение в спирт. р-ре 5 час.) получают **XX**, т. пл. 310—315° (из 80%-ного сп.); при ведении р-ции **IX** с **III** при 105° (45 мин.) получают **XXI**, т. пл. 242—244° (из сп.), и **XIX** (выделен из маточного р-ра). Л. Яновская

63547. Исследование тионовых эфиров. II. Синтезы сложных эфиров тиолов и их фунгицидные свойства (2). Мияки, Ямагиси. III. Реакции сложных эфиров тиолов с ароматическими аминами. Ямагиси (チオールエステルに關する研究．第 2 報．チオールエステルの合成及びその抗黴性について．その 2．宮木高明，山岸三郎．チオールエステルに關する研究．第 3 報．チオールエステルと芳香族アミンとの反應について．山岸三郎），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 10, 1196—1199; 1200—1203 (японск.; рез. англ.)

II. Действием хлоргидридов (ХА) дикарбоновых и гетероциклич. карбоновых к-т на тиофенолы (**I**) в 10 *мл* пиридина получены следующие сложные эфиры **I** (**II**) (перечисляются вес ХА и **I** в граммах, выход **II**, т. пл. в °С): 1,2(хлоргидрат), 2, 0,5 *г* $H_2NCH_2CH_2COSC_6H_5 \cdot HCl$, 140; 2,4, 2, 0,5 *г* $CH_2(COSC_6H_5)_2$, 92—94; 1, 0,6, 0,7 *г* $(CH_2COSC_6H_5)_2$, 90—91; 1,6, 1,1, 0,9 *г* $(CH_2CH_2COSC_6H_5)_2$, 81—82; 1,5, 1,1, 1,8 *г* фенилового эфира фурантиокарбоновой-2 к-ты (**III** к-та), 51—53; 0,5, 0,4 0,5 *г* *п*-толилового эфира **III**, 78—79; 1,3, 0,5, 0,6 *г* фенилового эфира тиоизодегидроуксусной к-ты (**IV** к-та), 97—98; 1,3, 0,6, 0,7 *г* *п*-толилового эфира **IV**, 108—109; 2, 1, 0,5 *г* фенилового эфира тионикотиновой к-ты (**V** к-та), 47—49; хлоргидрат ХА (из 1 *г* к-ты и 8 *мл* $SOCl_2$), 0.8, 0,9 *г* *п*-толилового эфира **V**, 48—51; хлоргидрат ХА (из 1 *г* к-ты), 0,7, 0,3 *г* фенилового эфи-

ра тиоизоникотиновой к-ты, 64—65; хлоргидрат ХА (из 1 *г* к-ты), 0,7, 0,2 *г* фенилового эфира 6-метил-**V**, 82—84; ХА (из 2 *г* к-ты), 1,5, 0,5 *г* фенилового эфира пиразинтиокарбоновой к-ты, 153—154; 2, 2, 1,5 *г* 2-бензоилмеркаптобензтиазола (**VI**), 129—131. Эфиры **III** и **V** показали значительную фунгицидную активность (ФА). Исследован эффект цистеина на развитие плесени; при прибавлении тиофенилбензоата наблюдается значительный антагонизм, чего нет в случае тиофенилацетата.

III. Предположение, что ФА сложных тиофеноловых эфиров является следствием ацилирования SH- или NH_2-групп, необходимых для развития плесени, проверялось на модельных опытах с использованием ароматич. аминов как акцепторов ацила. Получены следующие результаты с анилином при 140—150° (перечисляются эфир, время нагревания в час., выход анилида в %): $CH_3COSC_6H_5$ (**VII**), 2, 30; **VII**, 10, 50; $C_3H_7COSC_6H_5$, 5, 60; $C_5H_{11}COSC_6H_5$, 5, 94; $C_6H_5COSC_6H_5$ (**VIII**), 5, 100; *о*-$ClC_6H_4COSC_6H_5$, 5, 0; *n*-$ClC_6H_4COSC_6H_5$, 5, 60; *о*-$O_2NC_6H_4COSC_6H_5$, 5, 70; *n*-$O_2NC_6H_4COSC_6H_5$, 5, 70; $CH_3COSC_6H_4CH_3$-*n*, 5, 25; $C_6H_5COSC_6H_4CH_3$-*n*, 5, 25; фениловый эфир **III**, 5,95; **VI**, 5,50; **VII**, в кипящем спирте (КС), 5, 16; $CH_3COSC_2H_5$ в КС, 5, 0; **VIII**, в КС, 5,0; **VIII**, в кипящем толуоле, 5, 50. С сульфаниламидом **VII** (150—160°, 5 час.), выход 60%; **VIII** (в КС или при 150—160°) выход 0%, при 170—180° (5 час.), выход 30%. С *n*-анизидином для **VII** (кипячение в спирте 2 часа), выход 95%, для **VIII** (кипячение в спирте 6 час.), выход 15%; в присутствии пиридина 38%. По выходу анилидов определялась реактивность эфиров. Кривые титрования 0,1 н. J_2 смеси фунгицидного **VII** и нефунгицидного $CH_3COSC_2H_5$ с анилином (по времени образования тиола) показывают, что способность тиоэфиров ацилировать ароматич. амины в общем соответствует их ФА. Эти результаты находятся в согласии с наблюдением, что эфиры ароматич. тиолов в отличие от эфиров алифатич. тиолов обладают ФА. Введение CH_3-группы в пара-положение тиофенольного кольца уменьшает скорость переацилирования с одновременным падением ФА. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 4332. Б. Дубинин

63548. **2-карбокси-3-пиридинальдегид.** **Боттари, Карбони** (2-carbossi-3-piridinaldeide. Bottari Francesco, Carboni Salvatore), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 11, 990—996 (итал.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 54455) улучшен выход 2-карбокси-3-пиридилглиоксиловой к-ты (**I**), образующейся при окислении 8-оксихинолина (**II**) посредством HNO_3, и исследованы превращения 2-карбокси-3-пиридинальдегида (**III**), полученного обработкой **I** бисульфитом Na и HCl. Декарбоксилирование **III** (160°) приводит к 3-пиридинальдегиду. При р-ции Канниццаро **III** превращается в хинолиновую к-ту и 7-азафталид (**IV**). При действии гидразина **III** переходит в пиридо-(2,3*d*)-пиридазин-8(7H)-он(**V**); при обработке фенилгидразона **III** конц. HCl образуется 7-фенилпиридо-(2,3*d*-)пиридазин-8(7H)-он (**VI**). К 1 *л* HNO_3 (*d* 1,4) добавляют понемногу 150 *г* **II** при 0—5°, через 18 час. кипятят 1 час, р-р порциями по 100 *мл* упаривают на водяной бане досуха, получают **I**, общий выход 50—52 *г*, т. пл. 174—176° (разл.); pK_1 2,45; pK_2 4,16. 20 *г* **I** в 50 *мл* воды подщелачивают 10%-ным NaOH по фенолфталеину, добавляют 20 *г* метабисульфита Na, упаривают досуха, добавляют 50 *мл* конц. HCl, вновь упаривают досуха, обработку повторяют, используя 50 и 30 *мл* конц. HCl. Остаток растворяют в 150 *мл* спирта, фильтруют, подщелачивают 10%-ной NaOH до pH 3—4, вновь фильтруют, добавляют NaOH до щел. р-ции, выделяют Na-соль **III**, выход 15 *г*, т. пл. 260° (из сп.), обработкой конц. HCl выделяют 12 *г* **III**, т. пл. 156—158° (из воды); p*K* 3,7; фенилгидразон, т. пл. 205—206° (из диоксана), его Na-соль, т. разл. 240°; дифенилгидразон, т. пл. 160—161° (из сп.), его Na-соль, т. пл. 274—275° (из сп.). 1 *г* Na-соли **III** обрабатывают 2 *мл* 50%-ного KOH, через 12 час. разбавляют водой, подкисляют конц. HCl до pH 2, фильтрат упаривают досуха, получают 0,1 *г* **IV**. 2,3 *г* Na-соли **III**, 3,3 *мл* 40%-ного HCHO и 4 *мл* 50%-ного KOH оставляют на 24 часа, подкисляют до pH 1,5, упаривают досуха, извлекают горячим метанолом **IV**, выход 40%, т. пл. 163—164° (из метанола). 1 *г* Na-соли **III**, 5 *мл* воды и р-р 1 *г* хлоргидрата гидразина оставляют стоять, получают 0,6 *г* **V**, т. пл. 300° (из воды). 1 *г* фенилгидразона **III**, 25 *мл* спирта и 0,6 *мл* конц. HCl кипятят 1 час, получают после упаривания и добавки $NaHCO_3$ 0,6 *г* **VI**, т. пл. 201—203° (из бзл.). Л. Яновская

63549. **Многоядерные гетероциклические системы. II. Реакции замещения конденсированных солей глиоксалиния.** **Браун, Уайт** (Polynuclear heterocyclic systems. Part II. Substitution reactions of condensed glyoxalinium salts. Brown B. R., White D.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1589—1592 (англ.)

Показано, что бромирование солей пиридино-(1′,2′-1,2)-хинолино-(1″,2″-3,4)-глиоксалиния (**I**) и дихинолино-(1′,2′-1,2,1″,2″-3,4)-глиоксалиния (**II**) идет в положение 5. Строение бромпроизводных доказано сравнением с идентичными в-вами, полученными ранее описанными методами (сообщение I, РЖХим, 1957, 8055), а также тем, что р-р NaOH превращает **II** и соль хинолино-(1′,2′-3,4)-изохинолино-(1″,2″—2,1)- глиоксалиния (**III**) (см. ссылку) в N-2-хинолилметилкарбостирил (**IV**) и N-2-хинолилметилизокарбостирил (**V**) соответственно. Строение **V** подтверждено встречным синтезом из изокарбостирила (**VI**) и ω-бромхинальдина (**VII**). Получить **IV** из карбостирила и **VII** не удалось. На основании полученных результатов авторы предлагают в-ву, полученному ранее (Krollpreiffer, Schneider, Liebigs Ann. Chem., 1937, **530**, 34) действием $(CH_3)_2SO_4$ и щелочи на красный Бесторна, приписать строение **IV**, замещ. в CH_2-группе на метоксил. К р-ру 0,9 *г* бромистого **I** в 20 *мл* CH_3COOH, содержащей несколько капель воды, прибавляют постепенно при 90° р-р 1,2 *мл* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, выдерживают 30 мин. и при охлаждении получают 0,75 *г* пербромида 5-бром-**I**, пластинки (из CH_3COOH); который при действии пиридина дает бромистый 5-бром-**I**, желтые иглы (из CH_3OH). Из 0,9 *г* перхлората **II** и Br_2 в водн. CH_3COOH (90°, 10 мин.) получают 0,9 *г* пербромида 5-бром-**II**, иглы (из CH_3COOH); бромистый 5-бром-**II**, выход 0,2 *г*, кристаллы (содержат 0,5 CH_3OH; из CH_3OH-эф.); перхлорат (получен в воде), призмы (из сп.). К смеси 0,2 *г* бромистого 1,2′-хинолилметилхинолиния, 5 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* воды и 0,5 *г* CH_3COONa прибавляют по каплям при 90° р-р Br_2 в CH_3COOH и получают 0,11 *г* пербромида 5-бром-**II**. 0,2 *г* бромистого **II** в 30 *мл* 10%-ного р-ра NaOH кипятят 30 мин. Из осадка экстракцией $CHCl_3$ выделяют, вероятно, **IV**, т. пл. 125° (из петр. эф.); пикрат. т. пл. 189° (из CH_3OH). 5 *г* ω,ω-дибромхинальдина в 40 *мл* изохинолина кипятят 4 часа, при 30° прибавляют эфир и через 12 час. осадок растворяют в кипящей воде, осветляют углем, при охлаждении отделяют красное масло, р-р подщелачивают (лакмус), удаляют примеси эфиром и фильтруют. К части фильтрата (А) прибавляют $HClO_4$ и отделяют перхлорат **III**, желтые иглы (из CH_3OH). Из другой части А после нейтр-ции HBr выделяют **III** в виде пикрата, т. пл. 234° (из CH_3OH). К $^1/_3$ А прибавляют конц. NaOH до образования ~10%-ного р-ра, кипятят 10 мин, и получают 1,1 *г* **V**, т. пл. 138° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 214° (из ацетона-эф.). 5,8 *г* N-окиси изохинолина и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 5 мин.) дают 5,4 *г* ацетильного производного **VI**, т. пл. 89° (из

петр. эф.), 1 *г* которого с 10%-ной HCl (80°, 30 мин.) дает 0,4 *г* **VI**, т. пл. 214°. 0,4 *г* **VII**, 0,3 *г* **VI** и 0,1 *г* KOH в 25 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, выливают в воду и отделяют 0,25 *г* **V**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8055.

Б. Дубинин

63550. О птеридинах. Сообщение XIV. Синтез аналога уротиона с метильной боковой цепью. Чеше, Хейшкель (Über Pteridine, XIV. Mitteilung: Die Synthese eines Urothion-Analogen mit Methylseitenkette. Tschesche Rudolf, Heuschkel Günther), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1054—1064 (нем.)

Для подтверждения предложенного ранее строения красящего в-ва мочи — уротиона (**I**) как 2-амино-4-окси-4′-метилмеркапто-5′-(α,β-диоксиэтил)-тиофано-2′,3′ : 6,7-птеридина (РЖХим, 1957, 19230) синтезирован 2-амино-4-окси-4′-метилмеркапто-5′-метилтиофано-2′,3′ : 6,7-птеридин (**II**), УФ-спектр которого очень сходен с УФ-спектром **I** и который дает те же цветные р-ции (ЦР), что и **I**. Прямое введение CH_3S-группы в 2-амино-4-окси-5′-метилтиофано-2′,3′ : 6,7-птеридин (**III**) по ранее разработанной методике (см. ссылку выше) невозможно. Бромирование 2-амино-4,6-диокси-7-ацетонилптеридина (**IV**) в α-положение боковой цепи приводит к образованию пербромида, содержащего 4 атома Br, который с KJ дает исходный **IV**. При взаимодействии 2-ацетиламино-4-ацетокси-6-окси-7-ацетонилптеридина (**V**) с CH_3SCl (**VI**) (РЖХим, 1954, 35803) получают 2-ацетиламино-4-ацетокси-6-окси-7-(α,β-диокси-β-метилмеркаптопропил)-птеридин (**VII**) и оксиаминопиразинкарбоновую к-ту (**VIII**) (по-видимому, 3-амино-6-оксипиразинкарбоновая-2 к-та). Образование **VII** протекает через присоединение **VI** к енольной форме **V** с последующей заменой атома Cl на гидроксил при кипячении с водн. р-ром CH_3COONa. При действии разб. к-т или $HgCl_2$ на **VII** происходит отщепление CH_3SH. При действии р-ра NaOH получают 2-амино-4,6-диокси-7-(α,β-диокси-β-метилмеркаптопропил)-птеридин (**IX**) — в-во с отличающимся положением CH_3S-группы от необходимого для синтеза положения в 2-амино-4,6-диокси-7-(метилмеркаптоацетонил)-птеридине (**X**). Попытки получить ксантоптерины с атомом галоида в боковой цепи раскрытием дигидрофуранового цикла дигидрофуранптеридинов при действии HJ (к-та) или HBr (к-та) были безуспешны. Взаимодействием этоксалилацетона (**XI**) с **VI** получены этиловый эфир α,γ-дикето-β-метилмеркаптовалериановой к-ты (**XII**) (дает красное окрашивание при действии 80%-ной H_2SO_4) и этиловый эфир α-окси-α-метилмеркапто-β-хлор-γ-кетовалериановой к-ты, который при хранении медленно отщепляет HCl с осмолением. Конденсацией **XII** с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином (**XIII**), первоначально проводившейся в 90%-ном спирте, получено производное пиримидина $N{=}C(NH_2){-}N{=}C(OH){-}C(NH_2){=}C{-}NH{-}C(COOC_2H_5) = C(SCH_3){-}COCH_3$ (**XIV**) ($\lambda_{макс}$ 260 *мμ* (lg ε 4,22)), переведенное в смесь птеридинов, содержащую **X** (выход 35%). При р-ции **XII** с сульфатом **XIII** в воде в присутствии 0,5 *экв* CH_3COONa прямо получают **X**; если же берут 1 *экв* CH_3COONa, получают **XIV**. **X** очень легко гидролизуется, а при действии скелетного Ni в щел. р-ре получают **IV**. УФ-спектры **IV** и **X** сходны, но положение максимумов не совпадает, в то время как диацетилпроизводное **IV** имеет три максимума, диацетилпроизводное **X** — только два. ЦР **IV** сходны с ЦР **I**. При действии 80%-ной H_2SO_4 на **X** появляется кирпично-красное окрашивание; на **I** — вишнево-красное. Авторы связывают появление красного окрашивания с наличием CH_3S-группы; оттенок окраски они связывают с влиянием заместителей. ЦР, появляющаяся при окислении как **I**, так и **X** недостаточным кол-вом $KMnO_4$ — мохово-зеленая флуоресценция в УФ-свете. При восстановлении **X** действием $NaBH_4$ (РЖХим, 1957, 19229) получают 2-амино-4,6-диокси-7-(α-метилмеркапто-β-оксипропил)-6,7-дигидроптеридин (**XV**), медленно окислявшийся воздухом в щел. р-ре с образованием как 2-амино-4,6-диокси-7-(α-метилмеркапто-β-оксипропил)-птеридина (**XVI**) (диацетилпроизводное **XVI** дает красную ЦР с H_2SO_4 и желтую — с $KMnO_4$), так и 2-амино-4,6-диокси-7-(α,β-диоксипропил)-птеридина (**XVII**), который с отщеплением воды переходит в **IV**. Дегидрирование **XV** O_2 в присутствии Pt дает больше **XVI**. Замыканием тетрагидротиофенового кольца при взаимодействии **XVI** с P_2S_5 получают с плохим выходом **II**. При действии скелетного Ni на **II** получают **III**, оказавшийся устойчивым, так же как и **I** и **II**, к гидролизу. ЦР **II** очень сходны с ЦР **I**. УФ-спектр **II** имеет по сравнению с УФ-спектром **III** батохромный сдвиг максимума поглощения на 3 *мμ*; положение максимумов такое же, как и у **I**. 2-ацетиламино-4-ацетокси-4′-метилмеркапто-5′-метилтиофано-2′,3′ : 6,7-птеридин (**XVIII**) при окислении действием $KMnO_4$ дает синюю флуоресценцию. УФ-спектр **XVIII** и УФ-спектр 2-ацетиламино-4-ацетокси-5′-метилтиофано-2′,3′ : 6,7-птеридина (**XIX**) очень сходны, но **XVIII** имеет по сравнению с **XIX** батохромный сдвиг 5 *мμ*. Очистку птеридинов проводили хроматографированием на Al_2O_3 и порошке целлюлозы. Изучена ЦР **III** с 4 *экв* $KMnO_4$ (мохово-зеленая флуоресценция). УФ-спектры продуктов окисления (ПО) действием $KMnO_4$ **I**, **II**, **III** очень сходны; спектры ПО **II** показывают батохромный сдвиг по сравнению с ПО **III**. Второй максимум ПО **I** имеет еще больший батохромный сдвиг, что авторы объясняют образованием карбоксила из гликольной боковой цепи **I**. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III** и 2-амино-4-окси-5′-метилдигидрофурано-2′,3′ : 6,7-птеридина и ПО : **I**, **II**, **III** и **XVII**. 1 *мг* в-ва растворяют в подходящем р-рителе (для птеридинов — обычно 0,1 н. NaOH, для диацетилпроизводных птеридинов — лед. CH_3COOH или $CHCl_3$-CH_3OH), 1 каплю р-ра хроматографируют на бумаге и проявляют 3%-ным NH_4Cl. Цвет флуоресценции указан для флуоресценции пятна (ФП) на бумажной хроматограмме в УФ-свете (цвет часто отличен от флуоресценции р-ра). К суспензии 4,3 ммоля **IV** в 100 *мл* лед. CH_3COOH (тщательно высушенной) прибавляют по каплям р-р 5,6 ммоля Br_2 в небольшом кол-ве лед. CH_3COOH через 3 часа, фильтруют и упаривают в вакууме, получают пербромид **IV**, R_f 0,57, ФП синяя. К 800 *мг* **V** в 350 *мл* тетрагидрофурана добавляют 10 *г* **VI** и через 12 час. кристаллы (10 *мг*) очищают дробным растворением в смеси вода-эфир, получают **VIII**, не плавится при 300°, R_f 0,40, ФП сине-фиолетовая. Из фильтрата петр. эфиром осаждают птеридины, стабилизуют последние вливанием их р-ра в CH_3OH в водн. р-р CH_3COONa и фракционированно экстрагируют $CHCl_3$. После высаживания петр. эфиром из р-ра в смеси $CHCl_3$-CH_3OH-$CH_3COOC_2H_5$ получают **VII**, выход 30%, т. пл. 255—258°, R_f 0,86, ФП голубая. Добавляют 0,55 моля **VI** к 0,55 моля **XI** (2 часа, перемешивание, охлаждение), через 12 час. отсасывают в вакууме образовавшийся HCl (газ), получают **XII**, выход 16%, т. кип. 57°/1 *мм*, $n^{16,5}D$ 1,5020, $d^{16,5}_{16,5}$ 1,1703, и этиловый эфир α-окси-α-метилмеркапто-β-хлор-γ-кетовалериановой к-ты, выход 15%, т. кип. 78°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4908, d_{20}^{20} 1,2660. 1 ммоль сульфата **XIII** растворяют в 35 *мл* кипящей воды, добавляют 1 ммоль CH_3COONa и 204 *мг* **XII**, кипятят 1,5 часа, выпавший осадок фильтруют горячим, получают **X**, выход 37%, R_f 0,24, ФП темно-оранжевая. 50 *мг* тонкоизмельченного **X** добавляют к 15 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$, после растворения **X** упа-

ривают при 12 *мм*, получают 2-ацетиламино-4-ацетокси- 6-окси-7- (α-метилмеркаптоацетонил)- птеридин, выход 62%, разл. 313° (возгоняется уже при 270°), R_f 0,37, ФП темно-оранжевая. К р-ру 400 *мг* **X** в 120 *мл* 0,1 н. NaOH добавляют 100 *мг* $NaBH_4$ и через 24 часа еще 100 *мг* $NaBH_4$, через 36 час. доводят до pH 6 (CH_3COOH), получают **XV**, выход 68%, не плавится до 350° (из воды — моногидрат, темнеет при нагревании), R_f 0,24, ФП темно-оранжевая (оч. сл.), $\lambda_{макс}$ 280 *мμ* (lg ε 4,09). К р-ру 1,56 ммоля **XV** в 70 *мл* 0,1 н. NaOH добавляют суспензию 125 *мг* PtO_2 в 10 *мл* 0,1 н. NaOH (перед употреблением PtO_2 восстанавливают H_2 и затем встряхивают с O_2) и перемешивают в присутствии O_2 (небольшое давление). После поглощения 0,825 ммоля O_2 (45 мин., 25°, 755 *мм* Hg) отделяют Pt, нейтрализуют CH_3COOH и упаривают, получают **XVI**, выход 80%, не плавится при 350° (темнеет при 280°), R_f 0,68, ФП желтая. Получают диацетилпроизводное **XVI**, моногидрат, выход 41%, т. пл. 151—153° (из ацетона-петр. эф.-влажный эф.), R_f 0,58, ФП синяя. 750 *мг* **XVI** сплавляют со смесью 7 *г* CH_3CSNH_2 и 3 *г* $(NH_2)_2CS$, добавляют 1 *г* P_2S_5 (100°, 8 мин.), плав переливают в чашку (атмосфера CO_2), растворяют в воде и добавляют CH_3COONa, полученный продукт (350 *мг*) растворяют в 80 *мл* 0,1 н. NaOH, р-р вносят в 24 *мл* 2 н. H_2SO_4 и добавляют CH_3COONa до нейтр. р-ции, получают **II**, выход ~ 10%, не плавится при 350°, R_f 0,26 (в 0,1 н. NaOH), 0,35 (в 2 н. H_2SO_4), ФП сине-зеленая. 100 *мг* тонкоизмельченного **II** добавляют к 100 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$, хроматографированием на 7 *г* порошка целлюлозы в смеси $CHCl_3$-C_4H_9OH-вода-формамид (1 : 1 : 1 : 1) с контролем хроматографированием на бумаге и последующим распределительным хроматографированием на целлюлозе в системе $CHCl_3$ (неподвижная фаза) — вода получают **XVIII**, т. пл. 237—239° (из хлф.-CH_3OH-петр. эф.), *R* 0,39, ФП синяя. Отношение соединений к гидролизу при 20° в течение 20 час. (перечисляется в-во, % гидролиза в 0,1 н. NaOH, 2 н. NaOH, 0,1 н. H_2SO_4, 2 н. H_2SO_4): **II**, 40, 80, 10, 30; **X**, 50, 80 (нерастворим), 30; **XVI**, 30, 90, 0, 0; **III**, 0, 0, 0, 0; то же при 95° (1 час): **II**, 40, 80, 10, 30; **X**, 80, 100, 30, 50; **XVI**, 100, 100, 20, 30. Приведены данные УФ-спектров **II—V**, **VIII—X**, диацетата **X**, **XVIII**, **XIX**; указана флуоресценция полученных в-в. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 19231. Р. Окунев

63551. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 17. Производные 4,7-фенантролинхинона с амебоцидным действием. **Шмидт, Друэ** (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 17. Mitteilung. 4,7-Phenanthrolinchinon-Derivate mit amoebicider Wirkung. Schmidt P., Druey J.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 350—355 (нем.; рез. англ.)

Имея в виду высокую амебоцидную активность 4,7-фенантролинхинона-5,6 (**I**), синтезированы моносемикарбазон **I** (**II**), 1-метил-**I** (**III**), 3-метил-**I** (**IV**) и диоксим **I** (**V**). При попытке получения тиосемикарбазона выделен 3-меркапто-(4′,7′-фенантролино-5′,6′ : : 5,6-триазин) (**VI**). Замыкание кольца с образованием аналогичного 3-окситриазина (**VII**) наблюдается также при нагревании **II**. Взаимодействие **I** с $(CH_2NH_2)_2$ приводит к образованию 4′,7′-фенантролино-5′,6′ : 5,6-пиразина (**VIII**) и его 1,2,3,4-тетрагидропроизводного (**IX**); последний получен также при действии $(CH_2NH_2)_2$ на 5,6-диокси-4,7-фенантролин (**X**). Из диоксифенантрена в аналогичных условиях получен 1,2,3,4-тетрагидро-(фенантрено-9′,10′ : 5,6-пиразин) (**XI**). Наибольшей амебоцидной активностью обладает **II**, среднюю активность показали **V** и **III**, слабым действием обладают **IV** и **VI**. **IX**, наряду с амебоцидным, обладает также антимитотич. и антивирусным действием. К смеси 0,1 моля 3-метил-6-метокси-4,7-фенантролина и 80 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют при охлаждении 60 *мл* HNO_3 (*d* 1,51), нагревают 3 часа при 120°, выливают в лед и подщелачивают 10 н. NaOH до pH 6—7, получают **IV**, выход 76%, т. пл. 230° (из CH_3OH). Аналогично из 1-метил-5-метокси-4,7-фенантролина получают **III**, т. пл. 214—215° (разл.). Смесь 0,05 моля **I**, 0,11 моля $NH_2OH \cdot HCl$, 0,1 моля CH_3COONa и 200 *мл* CH_3OH кипятят 40 час., получают **V**, выход 58%. Суспензию 0,05 моля **I** и 0,05 моля $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ (**XII**) в 500 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., осадок растворяют в 200 *мл* воды подщелачивают 1 н. NaOH до pH 6—7, получают моногидрат **II**, выход 73%, т. пл. 195° (разл.; из CH_3OH). 0,01 моля **II** нагревают 15 мин. при 170°, экстрагируют 50 *мл* 1 н. NaOH и фильтрат нейтрализуют 2 н. HCl до pH 6—7, получают 0,3 *г* **VII**, т. пл. 303—305° (разл.). Смешивают 0,1 моля **XII** и 0,1 моля CH_3COONa, прибавляют 300 *мл* CH_3OH, отделяют NaCl, вносят 0,1 моля **I** и кипятят 4 часа, в осадке получают **VII**, выход 47%, в р-ре — **II**, выход 39%. Кипячением смеси 0,1 моля **I**, 0,1 моля тиосемикарбазида и 600 *мл* CH_3OH в течение 10 час. получают **VI**, выход 78%, т. пл. 266—267° (разл.). К кипящей смеси 0,1 моля **X** в 1,5 *л* CH_3OH постепенно прибавляют 0,1 моля $(CH_2NH_2)_2$ в 50 *мл* CH_3OH и упаривают в вакууме до 50 *мл*, получают **IX**, выход 97%, т. пл. 187° (из бзл.). Смешивают 0,1 моля **I**, 1 *л* CH_3OH и 0,1 моля $(CH_2NH_2)_2$ и отгоняют CH_3OH в вакууме, дробной кристаллизацией из C_6H_6 выделяют 8 *г* **VIII**, т. пл. 268—270°, и 7 *г* **IX**. Р-р 0,05 моля 1,10-фенантренхинона в 300 *мл* CH_3OH гидрируют над 4 *г* скелетного Ni, прибавляют 0,05 моля $(CH_2NH_2)_2$, кипятят 30 мин. и упаривают в вакууме до 100 *мл*, получают **XI**, выход 5 *г*, т. пл. 194—195° (из CH_3OH). Сообщение 16 см. РЖХим, 1957, 51276. Ю. Волькенштейн

63552. Об 1,2,4-триазинах. V. Окисление боковых цепей 1,2,4-триазинового кольца. **Метц, Мейер** (Über 1.2.4-Triazine, V. Seitenkettenoxydationen am 1.2.4-Triazinring. Metze Reinhold, Meyer Siegfried), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 481-485 (нем.)

Показано, что производные дифенил-1,2,4-триазина с CH_3-группой в положении 3 или 6 при окислении $KMnO_4$ в щел. р-ре вместо образования карбоновых к-т замещают CH_3 на OH. Производные 1,2,4-триазина с несколькими CH_3-группами ведут себя различно, сообразно с числом и положением заместителей. К р-ру 15 *г* бензилмоногидразона в смеси 30 *мл* пиридина и 30 *мл* диоксана; при 0° медленно прибавляют 15 *г* CH_3COCl; через некоторое время выливают на лед; получают бензилмоноацетилгидразон (**I**), выход 83°, т. пл. 91° (из сп.). Нагревают (трубка 160°, 5 час.) 10 *г* **I** с 50 *мл* 5%-ного абс. спирт. р-ра NH_3, выпаривают р-р, остаток растворяют в эфире; р-р 2—3 раза извлекают 30%-ной H_2SO_4; экстракт подщелачивают при ~ 0° разб. NaOH; получают 3-метил-5,6-дифенил-1,2,4-триазин (**II**), выход 54%, т. пл. 92° (из сп.). К кипящей смеси 3 *г* **II** с 50 *мл* 5%-ного NaOH прибавляют постепенно р-р 5,1 *г* $KMnO_4$ в 60 *мл* воды; через 1 час выделяют 3-окси-5,6-дифенил-1,2,4-триазин, выход 66%, т. пл. 218° (из воды или сп.). Аналогично из 6-метил-3,5-дифенил-1,2,4-триазина получают 6-окси-3,5-дифенил-1,2,4-триазин (**III**), выход 70%, т. пл. 272°. При нагревании (130°, 20 мин.) 2 *г* **III** с 4 *г* PCl_5 образуется сплав, который размельчают и разлагают льдом; получают 6-хлор-3,5-дифенил-1,2,4-триазин, выход 91%, т. пл. 130° (из бзл.). Аналогично **II** (2 *г* 5,6-диметил-3-фенил-1,2,4-триазина, 50 *мл* 5%-ного NaOH, 8 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды) получают 6-окси-3-фенил-1,2,4-триазинкарбоновую-5 к-ту, выход 52%, т. пл. 238°; и из 2,3 *г* 3,6-диметил-5-фенил-1,2,4-триазина (25 *мл* 10%-ного NaOH, 8 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, 20 мин.) 6-окси-3-

метил-5-фенил-1,2,4-триазин, выход 9%, т. пл. 253° (разл., из воды или сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 26864. П. Соков

63553. Сопряженные макроциклы. Часть XXVIII. Аддукты из дииминоизоиндолина и арилен-*м*-диаминов и новый тип крестообразносопряженного макроцикла с тремя четвертями хромофора фталоцианина. Элвидж, Голден (Conjugated macro cycles. Part XXVIII. Adducts from di-iminoisoindoline and arylene-*m*-diamines, and a new type of cross-conjugated macrocycle with three-quarters of the chromophore of phthalocyanine. Elvidge J. A., Golden J. H.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 700—709 (англ.)

Показано, что при кипячении в C_4H_9OH 2 молей дииминоизоиндолина (I) с 1 молем *м*-фенилендиамина (II) получается бензольный макроцикл (IIIа), образующийся через промежуточный аддукт (IVа), который выделен при р-ции I и II на холоду. При нагре-

а R = *м*-C_6H_4, б R = 2,6-пиридил, в R = 2,4-толил

вании IVа образуется смесь IIIа и нового макроцикла (Vа), которые получаются отдельно при конденсации IVа с II или с I соответственно. Из 2 молей I и 1 моля 2,6-диаминопиридина (VI) или 2,4-диаминотолуола (VII) образуются аддукты (IVб) и (IVв), из которых получаются макроциклы (IIIб) и (IIIв). Из 2 молей I и 1 моля VII, кроме того, образуется аддукт (VIIIв), который при конденсации с I дает макроцикл (Vв). I с *м*-аминоацетанилидом (IX), анилином (X), β-нафтиламином (XI) и 2,7-диаминонафталином (XII) образует моно-конденсированные продукты. Приведены данные светопоглощения полученных соединений и обсуждено их строение. Описаны металлсодержащие продукты, полученные из Vа и Vв. Приведены данные УФ- и видимых спектров I, II, IIIа, в, IVа, Vа, в, VIIIа, в, IXб, в, XV и ИК-спектров I, IVа. 5,4 *г* свежеперегнанного II при охлаждении прибавляют к р-ру 14,5 *г* I в 125 *мл* спирта; через 24 часа отделяют IVа, выход 9,1 *г*, т. пл. 154° (разл.); с пикриновой к-той (XIII) в CH_3OH-C_2H_5OH при 40° образует пикрат I, выход 1,88 моля, т. пл. 295° (разл.), при гидролизе IVа (кипячение в 2 н. HCl) получают фталимид (1,94 моля) и II (0,91 моля). Р-р 2,9 *г* I в 30 *мл* горячего спирта вливают в р-р 1,09 VI в 5 *мл* спирта; через 24 часа (0°) отделяют IVб, выход 1,1 *г*, т. пл. 160—161° (разл.); с XII образует пикрат I, выход 1,47 моля, при гидролизе получается фталимид (1,92 моля) и VI (0,83 моля). Смешивают р-р 5,8 *г* I в 45 *мл* спирта с р-ром 2,44 *г* VII в 15 *мл* спирта; через 2 дня отделяют IVв, выход 0,47 *г*, т. пл. 146—147° (разл.); еще через 7 дней отделяют VIIIв, выход 4 *г*, т. пл. 259° (разл., из бзл.); при гидролизе IVв дает фталимид (1,64 моля) и VII (0,7 моля), при гидролизе VIIIв дает 1,88 моля фталимида и 0,95 моля VII. Растворяют 1 *г* I и 1 *г* IX в 20 *мл* спирта; через 3 дня отделяют 1-имино-3-*м*-ацетамидофенилиминоизоиндолин, выход 0,96 *г*, т. пл. 240—241° (разл.). Прибавляют 0,64 *г* X к холодному р-ру 1 *г* I в миним. кол-ве спирта; через 20 час. сгущают в вакууме р-р и отделяют 1-имино-3-фенилиминоизоиндолин (XIV), выход 0,53 *г*, т. пл. 202°. Смешивают р-ры 3 *г* XI в 15 *мл* спирта и 3 *г* I в 45 *мл* спирта и оставляют на 2 дня при 0°; фильтруют, сгущают в вакууме до 20 *мл* и охлаждают, получают 1-имино-3,2′-нафтилиминоизоиндолин, выход 1,8 *г*, т. пл. 203° (разл.). 3,16 *г* XII растворяют в теплом р-ре 5,8 *г* I в 55 *мл* спирта, через 12 час. отделяют 0,85 *г* XII и через следующие 2 дня получают 3-(7-амино-2-нафтилимино)-1-иминоизоиндолин (XV), выход 0,36 *г*, т. пл. 225—226° (разл., содержит сп.); при гидролизе получают 0,99 моля фталимида и 0,77 моля XII. Кипятят (24 часа) 0,47 *г* XV в 25 *мл* спирта, выпадает III (R = 2,7-$C_{10}H_6$), выход 52%, т. пл. ~ 500° (разл.). Прибавляют 5,6 *г* I и 2,1 *г* II в 700 *мл* кипящего спирта; через 2 часа сгущают в вакууме р-р и охлаждают, выделяется осадок (6,2 *г*, т. пл. 275°, разл., темнеет при 210°), из части которого получен IIIа, т. пл. 375° (из бзл.), а из другой части хроматографией на Al_2O_3 в спирте, из последней фракции элюата получен VIIIа, т. пл. 265—270° (разл.). Кипятят 2 *г* IVа в 40 *мл* C_4H_9OH 24 часа, выпадает Vа, т. пл. 353° (разл., из бзл.): из фильтрата от Vа при охлаждении выпадает дигидрат IIIа, выход 0,6 *г*, т. пл. 365°, который при возгонке (300°/20 *мм*) дает IIIа, т. пл. 385°. Кипятят (20 час.) 1 *г* IVа и 0,25 *г* II в 25 *мл* C_4H_9OH, охлаждают, добавляют 25 *мл* эфира и при 0° получают IIIа, выход 80%. Кипятят (20 час.) 3 *г* IVа, 1,1 *г* I и 50 *мл* C_4H_9OH, получают Vа, из фильтрата выделяют 0,36 *г* IIIа. При гидролизе Vа дает фталимид (2,91 моля) и II (0,84 моля). Кипятят (20 час.) 1 *г* IVб в 8 *мл* C_4H_9OH, получают IIIб, выход 0,44 *г*, т. пл. 345°. Кипятят (20 час.) 1,11 *г* IVб, 0,41 *г* I в 10 *мл* C_4H_9OH, получают IIIб, выход 0,093 *г*. Кипятят (24 часа) 0,206 *г* IVв, 0,073 *г* I в 3 *мл* C_4H_9OH, к фильтрату добавляют 25 *мл* эфира и отделяют IIIв, т. пл. 318° (разл., из бзл.). Кипятят (24 часа) 2,9 *г* I, 2,44 *г* VII в 50 *мл* C_4H_9OH, прибавляют эфир, из осадка (2,31 *г*) двукратной экстракцией C_6H_6 получают гидрат IIIв, выход 0,7 *г*, т. пл. 330° (разл.), обезвоживается при 150°/10⁻⁶ *мм* (16 час.); при гидролизе дает фталевую к-ту (1,91 моля) и VII (1,82 моля). Кипятят 0,824 *г* VIIIв, 0,29 *г* I в 10 *мл* C_4H_9OH; через 20 час. отделяют Vв, выход 72%, т. пл. 285° (разл., из $C_6H_5NO_2$), при гидролизе дает фталимид (2,9 моля) и VII (0,98 моля). Приливают 0,5 *г* $Cu_2(CN)_2$ в кипящем пиридине к кипящему р-ру 0,5 *г* Vа в 50 *мл* пиридина, кипятят (30 мин.) и осадок экстрагируют кипящим пиридином (2 × 50 *мл*), полученное Cu-производное Vа сушат при 200°/10^{-6} *мм*; его же подобно получают из $Cu(CH_3COO)_2$. Аналогично готовят из Ni-ацетата Ni-производное Vа. Вливают р-р 0,8 *г* безводн. $Co(CH_3COO)_2$ в 50 *мл* CH_3OH в кипящий р-р 0,8 *г* Vа в сухом $C_6H_5CH_2OH$, охлаждают и фильтруют; Co-производное Vа, выход 0,21 *г*. Вливают р-р 0,5 *г* $Cu(CH_3COO)_2$ в 100 *мл* кипящего пиридина в кипящий р-р 0,5 *г* Vв в 350 *мл* пиридина, через 2 мин. отделяют Cu-производное, выход 0,354 *г*. Часть XXVII см. РЖХим, 1957, 34427. П. Соков

63554. О 5-арилоксазолидинах. Фёлди (Über 5-Aryl-Oxazolidine. Földi Z.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 10, № 1—3, 1—18 (нем.; рез. русск., англ.)

Конденсацией 1-(3′,4′-диметоксифенил)-2-аминоэтанола (I), *dl*-эфедрина (II) или ψ-II с альдегидами или кетонами в спирте (метод А) или в случае хлоргидратов I и II в водн. р-ре с 1 *экв* NaOH (метод Б) получены 5-арилоксазолидины 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$—CHCH₂NHC—RR′—O (IIIа R = H, R′ = C_6H_5; б R = H, R′ = *n*-$CH_3OC_6H_4$; в R = H, R′ = *n*-$NO_2C_6H_4$; г R = H, R′ = *о*-HOC_6H_4; д R = H, R′ = 3-метокси-4-оксифенил; е R = H, R′ = 3,4-метилендиоксифенил; ж R = H, R′ = α-фурил; з R = H, R′ = —CH=CHC₆H₅; и R,R′ = —$(CH_2)_5$—; к R,R′ = —$(CH_2)_3$—CH$(COOC_2H_5)$—; л R = CH_3, R′ = CH_2COCH_3) и соответственно C_6H_5—CHCH(CH_3)N(CH_3)CHR—O (IVа R = *n*-$NO_2C_6H_4$; б R = *м*-$NO_2C_6H_4$; в R = *о*-HOC_6H_4; ψ-ряд г R = C_6H_5;

д (*l*- форма) R = C_6H_5; е R = 3-метокси-4-оксифенил) и исследованы их некоторые свойства. Изучение каталитич. гидрогенизации IIIа—з показало, что при нормальном вскрытии кольца образуются соответствующие N-замещ. алконоламины 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH(OH)$—CH_2—$NHCH_2R'$ (V), где R' тот же, что у **III**, а R = H. В случае **Iд** наряду с **Vд** получен также (2-(3',4'-диметоксифенил)-N-ванилилэтиламин (**VI**). **IIIл** в этих условиях не восстанавливается. Обсуждается возможность динамич. равновесия между некоторыми **III** и основаниями Шиффа и конформационные проблемы ядра оксазолидина. **IIIа** с $SnCl_2$ в конц. HCl образует трихлорстаннит-**IIIа**, т. пл. 195—200° (разл.). **I** с $SnCl_2$ дает тетрахлорстаннит-I $(C_{10}H_{15}O_3N)_2 \cdot H_2SnCl_4$, т. пл. 235—236° (разл.). **IIIа** при растворении в горячем абс. спирте, содержащем HCl, разлагается с выделением хлоргидрата **I**, т. пл. 164°, а с C_6H_5COCl в $CHCl_3$ в присутствии 5 н. NaOH образует монобензоат **I**, т. пл. 137—138° (из бзл. и сп.). При насыщении HCl в абс. C_6H_6 **IIIа** связывает 2 моля HCl (высушивание над P_2O_5 при 0,1/*мм*). Получение **III** проводилось при ≃20°, а **IIIи** и **IV** при ≃ 100°; перечисляются в-во, метод, выход в %. т. пл. в °С: **IIIа**, Б, 99, 92.5—93 (из водн. CH_3OH); **IIIб**, Б, 98, 112,5 (из водн. CH_3OH); **IIIв**, Б, 65, 140 (из сп.); **IIIг**, А, 94, 119; **IIIд**, А, 98, 161—161,5; **IIIе**, Б, 99,9, 133,5—134 (из хлф.-CH_3OH, 1:2); **IIIж**, Б 69, 107 (из водн. сп.); **IIIз**, Б, 61, 154 (из сп.-хлф. осаждением водой и бзл.-хлф., 8:3); **IIIи** (без р-рителя при 100°), 45, т. кип. 160—165°/1 *мм*, —; **IIIк**, Б, 65, 133—134 (из бзл.); **IIIл**, Б, 86, 104,5 (из 10%-ного CH_3OH при медленном испарении и бзл.-петр. эф.); **IVа**, Б, 100, масло, —; **IVб**, Б, 100, масло, —; **IVв**, А (нагревание). 89, 93,5—94 (из водн. сп.); **IVг** (без р-рителя 100°, 10 мин.), 94, т. кип. 140—145°/0,55 *мм*, 42—45; **IVд**, без р-рителя, 100°, 85, 68—68,5 (из сп.-воды, 10:1,6), $[\alpha]^{20}D$ —45,47° (*с* 7,5; абс. сп.); **IVе**, А, 85, 141,5 (из бзл.-петр. эф.). 16,8 *г* **IIIа** в 60 *мл* спирта гидрируют (40 мин.) с 0,25 *г* $PdCl_2$/2,5 *г* $BaSO_4$, получают **Va**, выход 15,3 *г*, т. пл. 87° (из CH_3OH-воды, 2:3, или бзл.-петр. эф., 3:4). Хлоргидрат, т. пл. 170,5° (из сп.-эф.); дибензоат, т. пл. 135,5° (из CH_3OH). Из 7,7 *г* **IIIб** в 77 *мл* спирта с 0,2 *г* $PdCl_2$/C (65 мин., ≃ 20°) получают 5,1 *г* **Vб**, т. пл. 111,5° (из сп. осаждением водой). Хлоргидрат, т. пл. 204,5°. Из 10 *г* **IIIв** в 100 *мл* спирта с 0,15 *г* $PdCl_2$/1,5 *г* C (40 мин., ≃20°) получают 7,6 *г* дихлоргидрата **V** (R = *n*-$NH_2C_6H_4$), т. пл. 147° (?) (из сп.-эф.). При гидрировании 10 *г* **IIIд** в 130 *мл* спирта с 0,15 *г* $PdCl_2$/C (140 мин., ≃ 20°) выделяют 4,4 *г* хлоргидрата **Vд**, т. пл. 120° и вторично 220° (из воды), и **VI**, т. пл. 197° (из водн. сп.). При гидрировании 10 *г* **IIIд** в 100 *мл* 0,33 н. NaOH с 15 *г* $PdCl_2$/C (70 мин.) получают 8,2 *г* хлоргидрата **Vд**, т. пл. 177° (из абс. сп.). 10 *г* **IIIе** в 450 *мл* горячего спирта гидрируют с 0,15 *г* $PdCl_2$/C (10 мин.), получают 5,3 *г* **Ve**, т пл. 82—83° (из водн. CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 182°. 6 *г* **IIIж** в спирте восстанавливают с 0,12 *г* $PdCl_2$/C (130 мин.), фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в разб. HCl, экстрагируют эфиром, подщелачивают, получают 2,6 *г* **Vж**, т. пл. 96° (из водн. CH_3OH). 5 *г* **IIIз** в 50 *мл* спирта гидрируют над 0,075 *г* $PdCl_2$/C (170 мин.), фильтрат упаривают в вакууме и с спирт. HCl, получают 3.8 *г* хлоргидрата **Vз**, т. пл. 172—173° (из 10%-ной HCl), **Vз**, т. пл. 100—101°. 3,1 *г* **IIIи** в 30 *мл* спирта гидрируют (310 мин.) над 0,045 *г* $PdCl_2$/C, фильтрат упаривают в вакууме, получают 2,2 *г* **Vи**, т. пл. 94—94,5° (из CH_3OH осаждением водой). М. Линькова

63555. **Синтезы гетероциклических азотсодержащих соединений CII. Синтез производных 3-амино-4-оксипиридина, 2-алкил(арил)оксазоло-(4,5-с)-пиридинов и производных 2-тиооксазоло-(4,5-с)-пиридина. Такахаси, Косиро** (含窒素環化合物の合成．第 102 報. 3-アミノ-4-ヒドロキシピリジン誘導體，2-アルキル（アリル）オキサツオロ[4,5-*c*] ピリジン及び 2-チオオキサツオロ [4,5-*c*] ピリジン誘導體の合成．高橋酉藏，神代昭），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1388—1394 (японск.; рез. англ.)

3-ациламино- 4-оксипиридины HOC=CHCH=NCHC—|_____| —NHCOR (I), полученные из 3-амино-4-оксипиридина (II) действием карбоновых к-т, их ангидридов или хлорангидридов, при сухой перегонке превращается в 2-алкил (или арил)-оксазоло-(4,5-с)-пиридины (III, где R тот же, что и у I), кроме I (R = C_6H_5), который переходит при этом в 1-бензоил-3-бензамидопиридон-4 (IV) (т. пл. 120°). При нагревании р-ра II и CH_3OCSSK в CH_3OH получают с выходом 70% К-соль 2-меркапто-оксазоло-(4,5-с)-пиридина (V), которая при р-ции с галоидными алкилами, этиловыми эфирами галоидкарбоновых к-т и простыми алкил-β-бромэтиловыми эфирами дает соответствующие тиоэфиры (VI). При р-ции

III, V R=SK
VI R=SR'

II со спирт. р-ром BrCN вместо ожидаемого III (R = NH_2) получается 3-цианамино-4-оксипиридин (VII). Приведены кривые ИК-спектров I (R = C_6H_5), IV, VII и УФ-спектров (в сп.) III (R = *н*-C_4H_9), VI (R' = CH_3) и VII. Получены следующие I и III (перечисляются R, выход I в % и его т. пл. в °С, выход III в % и его т. пл. в °С): H, 70, 209—210, 64 (при 220—240°/3 *мм*), 47; CH_3, 86, 210—212 (моногидрат), 75, 56—58 (пикрат, т. пл. 185—186°); C_2H_5, 78, —, 55, —, пикрат, т. пл. 180°; C_3H_7, 50, —, 90, 72—73; *изо*-C_4H_9, 50, —, 73, —, пикрат, т. пл. 131°; *изо*-C_5H_{11}, 33, 167, 62, —, пикрат, т. пл. 106—107; $C_6H_5CH_2$, 86, 147—148, 92, —, пикрат, т. пл. 174—176; *n*-$C_6H_4NO_2$, 56, 300, 22, 209—210; C_6H_5, 70, 246—247, —, —. Синтезированы следующие VI (перечисляются R', выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 90, 85; C_2H_5, 82, 84—85; C_3H_7, 63, —, пикрат, т. пл. 129—131°; *изо*-C_3H_7, 45, 73—75; C_4H_9, 52, 30—31; *изо*-C_5H_{11}, 55, —, пикрат, т. пл. 102—103°; $C_6H_5CH_2$, 66, 38; $CH_2CH{=}CH_2$, 60, 23—24, пикрат, т. пл. 147—148°; $CH_2COOC_2H_5$, 91, 67—68; $CH(CH_3)COOC_2H_5$, 89, —, пикрат, т. пл. 120—121°; $CH(C_2H_5)COOC_2H_5$, 55, —, пикрат, т. пл. 70°; CH_2CONH_2, 63, 192; $CH_2CH_2OCH_3$, 83, 35; $CH_2CH_2OC_4H_9$, 82, —, пикрат, т. пл. 95—96°. При гидрировании 3-нитро-4-оксипиридина над Pd получают II; дихлоргидрат, т. пл. 220°. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 60614. Б. Дубинин

63556. **Азопроизводные бензтиазола. II. Киприанов А. И., Федорова И. П.,** Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 1, 59—63

Синтезированы 2,2'-диметил-5,5'-азобензтиазол (I) и ряд 2-метил-5- и 2-метил-6-арилазобензтиазолов. Изучены их спектры поглощения в спирт. р-ре, которые показывают, что переход от I к описанному ранее 2,2'-диметил-6,6'-азобензтиазолу связан с некоторым смещением максимума поглощения полосы K в длинноволновую область и заметным повышением интенсивности поглощения. Диазотируют 2 *г* 2-метил-5-аминобензтиазола (II) в 20 *мл* HCl (1:1) 0,86 *г* $NaNO_2$; к диазораствору добавляют при охлаждении 1,2 *г* фенола в 20 *мл* 20%-ного NaOH; через 1 час отделяют 2-метил-5-*n*-оксифенилазобензтиазол, выход 66%, т. пл. 214° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 355 *мμ* (ε 13490). Аналогично получают (из 1 *г* II и 0,9 *г* β-нафтола)-2-метил-5-(2'-окси-нафтил-1')-азобензтиазол, выход 68%, т. пл. 135° (из бзл. и сп.). Приливают диазораствор (из 3 *г* II) к р-ру 2,25 *г* диметиланилина в HCl (к-ты); добавлением CH_3COONa выделяют 2-метил-5-*n*-диметиламинофенил-

азобензтиазол, выход 50%, т. пл. 190°, $\lambda_{\text{макс}}$ 415 *мμ* (ε 14400). Растирают, охлаждая льдом, 24 *г* $K_2S_2O_8$ с 25 *г* конц. H_2SO_4; через 1 час смесь выливают на лед и разбавляют водой до 1 *л*; нейтрализуют по лакмусу Na_2CO_3 и приливают р-р 3 *г* II в 30 *мл* диоксана; из осадка перегонкой с паром выделяют 2-метил-5-нитрозобензтиазол (III), выход 30%, т. пл. 128°, $\lambda_{\text{макс.}}$ 325 *мμ* (ε 11050) и 245 *мμ* (ε 16400). Нагревают (100°, 10 мин.) 0,5 *г* III и 0,35 *г* *n*-анизидина в р-ре CH_3COOH; смесь разбавляют водой, осадок в $CHCl_3$ хроматографируют на Al_2O_3, получают 2-метил-5-*n*-анизилазобензтиазол, выход 82%, т. пл. 135—136° (из сп.), $\lambda_{\text{макс}}$ 350 *мμ* (ε 18000), перегиб 430—460 *мμ* (ε 2000). Аналогично получают (из 1 *г* 2-метил-6-нитрозобензтиазола (IV) и 0,8 *г* *n*-тиоанизидина) 2-метил-6-*n*-тиоанизилазобензтиазол, выход 65%, т. пл. 134°, $\lambda_{\text{макс}}$ 380 *мμ* (ε 19 950), перегиб 430—460 *мμ* (ε 4000). Нагревают (15 мин. ~100°) 2,8 *г* II и 1,8 *г* нитрозобензола в 50 *мл* лед. CH_3COOH; разбавляют водой; отделяют 2-метил-5-фенилазобензтиазол и хроматографируют в $CHCl_3$ на Al_2O_3, выход 60%, т. пл. 135° (из сп.), $\lambda_{\text{макс}}$ 430 *мμ* (ε 1200), 330 *мμ* (ε 17400), 235 *мμ* (ε 18000). Аналогично (из 1 *г* *n*-нитронитрозобензола и 1,1 *г* II) получают 2-метил-5-*n*-нитрофенилазобензтиазол, выход 49%, т. пл. 210°. Нагревают (10 мин., 100°) р-р 0,6 *г* IV и 0,5 *г* *n*-аминоацетанилида в лед. CH_3COOH; разбавляют водой; осадок хроматографируют; получают 2-метил-6-*n*-ацетаминофенилазобензтиазол, выход 68%, т. пл. 189° (из сп.), $\lambda_{\text{макс}}$ 360 *мμ* (ε 19050). Разлагают диазосоединение из 2 *г* II аммиачным р-ром CuOH; очищают хроматографированием в $CHCl_3$ на Al_2O_3; получают I, выход 40%, т. пл. 269—270° (из бзл.), $\lambda_{\text{макс}}$ 440 *мμ* (ε 560), 345 *мμ* (ε 8900). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 40180. П. Соков

63557. Изучение серусодержащих гетероциклических соединений. III. Структура 3-аминороданина. Уэда, Ота. IV. Циклизация метилен-*бис*-бензамида. Накахара, Ота. V. О производных 3-аминороданина. Уэда, Ота (含イオウ複素環式化合物に關する研究．第 3 報．3-アミノローダニンの構造について．上田寛幹，大田正樹．第 4 報．メチレン ビス-N-ベンズアミド誘導體の閉環について．中原邦彦，大田正樹．第 5 報．3-アミノローダニン誘導體について．上田寛幹，大田正樹），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 385—388; 388—390; № 10, 1520—1525 (японск.)

III. Строение 3-аминороданина (I) (Andreasch R., Monatch., 1908, 29, 399) подтверждено различными хим. превращениями. К р-ру 500 *г* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 1,5 *л* 50%-ного спирта добавляют по каплям 300 *г* CS_2, через 1 час получают 560 *г* $NH_2NHCSSNH_3NH_2$ (II), т. пл. 128°; к II добавляют р-р 487 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ в 1,5 *л* 50%-ного спирта и перемешивают 3 часа, через 16 час. получают I, выход 85%, т. пл. 94—96°. 56 *г* I получают при перемешивании (4 часа) смеси 48 *г* $ClCH_2COOH$ в 300 *мл* воды, насыщ. Na_2CO_3, и 72 *г* II. I ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии небольшого кол-ва $ZnCl_2$ (экзотермич. р-ция) до 3-ацетаминороданина (III), выход 78%, т. пл. 138°. III также образуется с выходом 87% при действии CH_3COCl на р-р I в C_6H_6 (~20°, 1 час). 5 *г* I бензоилируют в 20 *мл* C_6H_6 действием 5 *г* C_6H_5COCl (нагревание до кипения), получают 5 *г* 3-бензоиламинороданина, т. пл. 173—174° (из разб. сп.). При кипячении (1 час) I с HCOOH образуется 3-формиламинороданин. III гидролизуется конц. HCl (20 мин. кипячения) до I. I с конц. HCl (1 час) приводит к расщеплению I до $N_2H_4 \cdot HCl$. 15 *г* I кипятят 1 час в 30 *мл* спирта или лед. CH_3COOH с 11 *г* C_6H_5CHO (IV), получают 16 *г* 3-бензальаминороданина (V), т. пл. 136—137° (из бзл.). Кипячение 2,2 *г* V в 30 *мл* CH_3COOH с 1,3 *г* IV (3 часа) приводит к 3-бензальамино-5-бензальроданину (VI) (1,2 *г*), т. пл. 170—171° (из бзл.). VI образуется также при р-ции в аналогичных условиях между I и 2-кратным кол-вом IV. Аналогично VI (кипячение 4 часа) из III и IV получен 3-ацетамино-5-бензальроданин, т. пл. 205—205,5° (из разб. HCl). Из I и *n*-$O_2NC_6H_4COCl$ (сп., кипячение 1 час) получен 3-*n*-нитробензоиламинороданин, т. пл. 197—198° (из бзл.). 0,5 *г* I в 10 *мл* спирта кипятят (1 час) с 0,5 *г* коричного альдегида, получают 0,9 *г* 2-циннамилиденаминороданина, т. пл. 144—145,5° (из бзл.); аналогично из 0,5 *г* I и *n*-диметиламинобензальдегида (VII) получено 0,8 *г* 3-*n*-диметиламинобензальаминороданина, т. пл. 164—166° (разл.; из бзл.); при использовании 2 молей VII (кипячение 2 часа) получен 3-*n*-диметиламинобензальамино-5-*n*-диметиламинобензальроданин, т. пл. 266—268°. Ацетилированием 1 *г* V $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $ZnCl_2$ (экзотермич. р-ция) получено 1,1 *г* ацетильного производного, т. пл. 173—174°.

IV. Попытки циклизации $C_6H_5CONHCH_2NHCSC_6H_5$ (I) при действии конц. H_2SO_4 (50°, 4 часа или 100°, 3 часа) с целью получения 1,3,5-тиадиазина окончились неудачно: I не изменяется в этих условиях. ($C_6H_5CSNHCH_2NHCSC_6H_5$ (II) (3,5 *г*) при нагревании ~100°, 1 час) с 80%-ным $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1 : 2) в спирт. р-ре циклизуется с образованием 3,6-дифенилдигидротетразина (III), выход 2 *г*, т. пл. 195—196° (из сп.); в более жестких условиях (без р-рителя, 110—120°, 1 час) помимо II образуются 3,6-дифенилтетразин (IV), т. пл. 193—194° (из сп.) и немного 2,5-дифенилтиадиазола, т. пл. 139—140°. III превращается в IV при кипячении в спирт. р-ре (10 час.). Смесь 10 *г* бензамида и 1,5 *г* $(CH_2O)_n$ нагревают при 150—160°, выход $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$ (V) 87%, т. пл. 220—221° (из сп.). 19,5 *г* V, 150 *мл* безводн. пиридина и 16,5 *г* P_2O_5 кипятят 2 часа, верхний слой отделяют, удаляют р-ритель в вакууме, растворяют остаток в лед. CH_3COOH, фильтруют, добавляют медленно воду, получают II, выход 75%, т. пл. 99—100° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 9,6 *г* II в 90 *мл* лед. CH_3COOH добавляют по каплям 40 *мл* 5%-ной H_2O_2, через несколько часов разбавляют водой, выход I 87%, т. пл. 154—155° (из сп.); окисление II посредством 20%-ной H_2O_2 при 50° дает V.

V. Изучены некоторые р-ции 3-аминороданина (I) и его производных. При действии на 5 *г* 3-бензальаминороданина (II) 40 *мл* 10%-ного NaOH (20°, ~12 час.) роданиновое кольцо размыкается и образуется $C_6H_5CH{=}NNHCSSCH_2COOH$, т. пл. 168—169° (разл.; из CH_3OH). В тех же условиях, но при использовании 8 *мл* 10%-ного NaOH на 4,7 *г* II наблюдается образование 3-бензальамино-5-бензальроданина (III). Кипячение 3,2 *г* III с 20 *мл* 20%-ного NaOH (25 мин.) приводит к $C_6H_5CH{=}NN{=}CHC_6H_5$, выход 0,16 *г*, т. пл. 91—92° (из петр. эф.), и $C_6H_5CH{=}C(SH)COOH$ (IV), т. пл. 84—85,5° (разл.). Смесь 1 *г* IV и C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na) в спирте кипятят 30 мин. с 2 *г* NH_2OH в водн. р-ре, получают $C_6H_5CH_2C({=}NOH)COOH$, т. пл. 160—162° (из бзл.). При кипячении спирт. р-ра смеси 3 *г* I и 2 *г* $C_6H_5NH_2$ (V) в течение 8 час. образуется в-во, содержащее S, с т. пл. 160—164° (из CH_3OH); при нагревании его в лед. CH_3COOH получено в-во состава C_8H_9OSN с т. пл. 160—160,5° (из CH_3OH). Кипячение (8 час.) 3 *г* I с 4 *г* V дало в-во с т. пл. 284—287° (разл.; из лед. CH_3COOH), не содержащее S. При кипячении (1 час.) 2 *г* 3-ацетаминороданина (VI) с 1,5 *г* V в 5 *мл* спирта образуется продукт состава $C_{11}H_{13}O_2S_2N_3$, выход 1,2 *г*, т. пл. 154° (из CH_3OH), который при обработке 10%-ным NaOH дал C_8H_9OSN, т. пл. 109—111°. При нагревании (~100°) 5 *г* II и 3 *г* V образуется 2,3 *г* 3-амино-5-бензальроданина (VII), т. пл. 196—197° (из бзл.); VII образуется с выходом

81,2% при кипячении III с V, а также при кипячении (1 час) спирт. р-ра смеси I и $C_6H_5N{=}CHC_6H_5$ (VIII). Это подтверждает схему образования VII из II и V через промежуточное возникновение I и VIII, которые далее конденсируются с образованием C_6H_5CH-(NHC_6H_5)CHSC(S)N(NH_2)CO (IX). Последний превращается в VII. Из маточного р-ра после отделения VII удалось выделить 0,7 *г* IX, т. пл. 191—193° (из сп.). VI при конденсации с C_6H_5CHO в лед. CH_3COOH (кипячение 4 часа) дает 3-ацетамино-5-бензальроданин (X), т. пл. 205—205,5° (из разб. CH_3COOH); X получен также при действии $(CH_3CO)_2O$ на VII в присутствии $ZnCl_2$, выход 86%. Р-ция между 3-*n*-диметиламинобензальроданином и V (спирт. р-ра, кипячение 1 час) приводит к 3-амино-5-(*n*-диметиламинобензаль)-роданину (XI), выход 66%, т. пл. 230—232° (из $CH_3COC_2H_5$). Кипячение XI с лед. CH_3COOH и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ дало 3-*n*-диметиламинобензальамино-5-*n*-диметиламинобензальроданин, выход 78%, т. пл. 260—261°. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 26879. Л. Яновская

63558. **1,3,4-тиадиазол- и тиадиазолинсульфамиды как ингибиторы карбониевой ангидразы. Синтез и структурные исследования. Янг, Вуд, Эйклер, Вон, Андерсон** (1,3,4-thiadiazole- and thiadiazolinesulfonamides as carbonic anhydrase inhibitors. Synthesis and structural studies. Young Richard W., Wood Kathryn H., Eichler Yoyce A., Vaughan James R., Jr, Anderson George W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4649—4654 (англ.)

Синтезирован ряд производных 1,3,4-тиадиазола RR′NC=NN=CR″S (I) и 4-метил-Δ^2-1,3,4-тиадиазолина RN=CN(CH_3)N=CR′S (II). I (R=CH_3, R′ = H, R″ = SH; Iа) получен при щел. циклизации 4-метилтиосемикарбазида (II) с CS_2. Ацетилирование Iа приводит к I (R = CH_3, R′ = $COCH_3$, R″ = SH; Iб), который окислением Cl_2 и последующим взаимодействием промежуточного сульфонилхлорида с жидким NH_3 превращен в I (R = CH_3, R′ = $COCH_3$, R″ = SO_2NH_2; Iв). Iв, его аналоги и II (R= $COCH_3$, R′ = SO_2NH_2; IIа) являются сильными ингибиторами карбониевой ангидразы (Roblin R. O., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4890). Приведена таблица активности in vitro, сопоставлены pK_a и данные УФ-спектров полученных в-в в спирте, 0,1 н. HCl и 1 н. NaOH. Iв синтезирован также последовательным бензилированием Iа в I (R= H, R′ = CH_3, R″ = $SCH_2C_6H_5$; Iг), ацетилированием в I (R = $COCH_3$, R′ = CH_3, R″ = $SCH_2C_6H_5$; Iд) и окислением последнего в условиях Iб. По своей устойчивости к щелочам Iв и его аналоги отличаются от I (R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = SO_2NH_2; Iе). Последний устойчив при pH 11—13 (≃20°, 8 час.), Iв деацетилируется в I (R = CH_3, R′ = H, R″ = SO_2NH_2; Iж). Строение Iв подтверждено синтезом изомерного IIа и рядом других превращений. Последовательным ацетилированием I (R = R′ = H, R″ = SH; Iз) в I (R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = SH; Iи) и бензилированием или, наоборот, бензилированием Iз в I (R = R′ = H, R″ = $SCH_2C_6H_5$; Iк), т. пл. 159—161°, и ацетилированием получен I (R = H, R′ = $COCH_3$, R″ = $SCH_2C_6H_5$; Iл). Как Iи, так и Iл превращены в Iе. При восстановлении $LiAlH_4$ Iл дает I (R = H, R′ = C_2H_5, R″ = $SCH_2C_6H_5$; Iм), идентичный полученному бензилированием I (R = H, R′ = C_2H_5, R″ = SH; Iн). Алкилирование Iл CH_3J в присутствии KOC$(CH_3)_3$ приводит к Iд, а CH_3Br в присутствии $NaOCH_3$ — к II (R = $COCH_3$, R′ = $SCH_2C_6H_5$; IIб). Последний вышеописанным способом превращен в IIа. С HCl в спирте IIб и IIа деацетилируются с образованием хлоргидратов II (R = H, R′ = $SCH_2C_6H_5$; IIв) и II (R = H, R′ = SO_2NH_2; IIг) соответственно, которые при ацетилировании дают вновь исходные в-ва. IIа в противоположность Iв устойчив при pH 9—11 и медленно гидролизуется при pH 13. Получены следующие I (перечисляются R, R′ и R″, выход в %, т. пл. в °С): Iа, 77, 190—194 (из сп.); Iн, 88, 142—144; *н*-C_4H_9, H, SH, 30, 139—140; C_6H_5, H, SH, 20, 218—221; Iб, 91, 232—235 (осаждением HCl из NH_4OH-р-ра); CH_3, C_2H_5CO, SH, 57, 245—250; C_2H_5, CH_3CO, SH, 88, 243—246; *н*-C_4H_9, CH_3CO, SH, 87, 181,5—182,5; C_6H_5, CH_3CO, SH, 89, 242—249; Iв, 67, 216—217 (из воды); CH_3, C_2H_5CO, SO_2NH_2, 34, 204—205; C_2H_5, CH_3CO, SO_2NH_2, 78, 231—232; *н*-C_4H_9, CH_3CO, SO_2NH_2 (Iо), 10, 169—170; C_6H_5, CH_3CO, SO_2NH_2, 57, 236—237; Iж, 84, 228—230 (из сп.); C_6H_5, H, SO_2NH_2, 61, 232—234. 1,49 моля KOH в 50 *мл* воды прибавляют к 1,27 моля III и 1700 *мл* абс. спирта, добавляют 100 *мл* CS_2, кипятят при перемешивании 23 часа, упаривают в вакууме досуха, растворяют в 400 *мл* воды, фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 2, получают Iа. 0,20 моля Iа и 1,1 моля $(CH_3CO)_2O$ с 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают при ≃100° 2 часа, осторожно разбавляют 261 *мл* воды, кипятят 10 мин., получают Iб. В 18,6 *г* Iб в 300 *мл* 33%-ной CH_3COOH при 10—15° пропускают ∼1 час Cl_2, получают сульфонилхлорид Iб, выход 78%, т. пл. 117—119° (разл.; из этилендихлорида-петр. эф., 1 : 1), 16,0 *г* которого прибавляют порциями в атмосфере N_2 к 50 *мл* жидкого NH_3, упаривают в вакууме, растворяют в 125 *мл* воды, подкисляют, получают Iв. В случае Iо соответствующий сульфонилхлорид экстрагируют эфиром и сухой эфир. р-р прибавляют в жидкий NH_3. 0,24 *г* Iв в 2,5 *мл* 1 н. NaOH ≃20°, 24 часа и подкисление 2,5 *мл* 1 н. HCl) дают Iж. 4,0 моля Iк и 4,4 моля $(CH_3CO)_2O$ и 1500 *мл* CH_3COOH 15—10 мин. прибавляют 2 *л* воды и при 0° получают Iл, выход 97%, т. пл. 167—172° (из сп.). Р-р 1,02 *г* KOH в 10 *мл* воды смешивают с 2,5 *г* Iн, разбавляют 10 *мл* спирта, прибавляют 1,95 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 20 *мл* спирта, через 24 часа упаривают до небольшого объема, получают Iм, выход 60%, т. пл. 121,5—122° (из абс. сп.). К 3,3 *г* KOH и 7,3 *г* Iа в 25 *мл* воды прибавляют 6,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и спирт до растворения, оставляют на 2 дня, получают Iг, выход 59%, т. пл. 88,5—90° (из 50%-ного сп.). 580 *мг* Iг в 50 *мл* лед. CH_3COOH с 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при ≃100° и выделяют Iд, выход 100%, т. пл. 94—96° (из CH_3OH). 0,4 моля Iл в 200 *мл* воды, содержащей 26,2 *г* 85%-ной KOH, размешивают при 30° 5—10 мин., разбавляют 200 *мл* спирта, прибавляют 52 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 5 мин. при 15°, прибавляют 200 *мл* 4 н. NaOH и 200—300 *мл* воды, перемешивают 1 час, получают IIб, выход 71%, т. пл. 84—95° (из CH_3OH). 500 *мг* IIб в 10 *мл* спирта с 1 *мл* конц. HCl нагревают (100°, 10 мин. с упариванием сп.), получают IIв, выход колич., т. пл. 210—212° (разл.; из сп.-конц. HCl, 10 : 1). В 11,2 *г* IIб в 40 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* воды при 15° быстро пропускают 10 мин. Cl_2 (т-ра 25°), выливают в 200 *мл* льда, получают сульфонилхлорид IIб, выход 76%, т. пл. 106—107° (из гептана или эф.). К 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют порциями 69 *г* сульфонилхлорида IIб, упаривают при ≃ 100°, под конец в вакууме, растворяют в 750 *мл* воды, подкисляют конц. HCl до pH 4, получают IIа, выход 90%, т. пл. 213—214° (разл.; из воды или переосаждением из 1 н. NaOH). 0,50 *г* IIа в 10 *мл* спирта с 1 *мл* конц. HCl кипятят 1 час, получают IIг, выход 82%. Основание IIг, т. пл. 140—141,5° (разл.; из сп.). М. Л.

63559. **Получение некоторых 2-арилбензтиазолов. Дешпанде, Суббарао** (Preparation of some 2-aryl benzothiazoles. Deshpande D. S., Subbarao N. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 3, B136—B137 (англ.)

В связи с фунгицидной активностью дихлоргидрата 2-диметиламино-6- (β-диэтиламиноэтокси)- бензтиазола (астерола) синтезированы 2-фенилбензтиазолы (I), содержащие, в частности, Cl- или NO_2-группу в фенильном кольце. O,O′-динитродифенилсульфид восстанавливают $Zn + CH_3COOH$, полученную Zn-соль *о*-аминотиофенола конденсируют с 2 молями ароматич. альдегида в CH_3COOH и осторожно выделяют соответствующий I. Вероятно, образовавшийся вначале бензтиазолин под действием O_2 воздуха или избытка альдегида быстро дегидрируется в I. Полученные I оказались практически неактивными против *Aspergillus niger*, но активными против *B. coli* в разбавлении 1 : 10 000. Перечисляются заместитель у исходного бензальдегида и в фенильном кольце I, т. пл. в °С: *м*-нитро, 184; *м*-окси, 165; *о*-Cl, 82; *n*-Cl, 112; 2,4-дихлор, 136; 3,4-дихлор, 118.

Б. Дубинин

63560. Исследование производных фентиазина. I. Синтез 10-пиперазиноалкилфентиазинов. Громатка, Заутер, Грасс. II. Синтез 10-пиперазиноацетилфентиазинов. Громатка, Шлагер, Заутер (Untersuchungen über Phenthiazinderivate I. Über die Synthese von 10-Piperazinoalkylphenthiazinen. **Hromatka O., Sauter F., Grass I.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate II. Über die Synthese von 10-(Piperazinoacetyl)-phenthiazinen. **Hromatka O., Schlager L. H., Sauter F.**), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 56—63; 64—71 (нем.)

Сообщение I. Для фармакологич. целей синтезирован ряд 10-пиперазиноалкилфентиазинов (**Iа — и**) конденсацией N-алкил(арил)-N′-хлоралкилпиперазинов с Na-солями фентиазинов. Для выяснения значения фентиазинового цикла на активность I синтезирован дифениламиновый аналог **Iа**, Na-(β-метилпиперазиноэтил)-дифениламин (II). Изучены влияние р-рителя

I R = H, только в **Iб** и **Iг** R = CH_3; **Iа, б** R′ = $(CH_2)_2$, R″ = CH_3 **в, г** R′ = $(CH_2)_3$, R″ = $CH_2C_6H_5$; **д** R′ = $CH(CH_3)CH_2$, R″ = *изо* C_4H_9; **е** R′ = $(CH_2)_3$, R″ = CH_3; **ж** R′ = $(CH_2)_3$, R″ = *изо*-C_3H_7 **з** R′ = $(CH_2)_4$, R″ = CH_3; **и** R′ = $(CH_2)_6$, R″ = CH_3

(толуол, ксилол), конденсирующего средства ($NaNH_2$, Na_2O), соотношения реагентов и продолжительности р-ции на выход **Iа**. Оптим. выход **Iа** 64,5% ($NaNH_2$, ксилол, 5 час. кипячения, эквимол. соотношения реагентов). Кипятят 2 часа с размешиванием 1,98 *г* фентиазина (III) с 0,48 *г* $NaNH_2$ в 100 *мл* толуола и к кипящей суспензии Na-соли III (IV) прибавляют по каплям за 1,5 часа р-р N-метил-N′-β-хлорэтилпиперазина (V) (из 2,36 *г* дихлоргидрата (ДХГ) V) в 40 *мл* абс. толуола. Кипятят 15 час. (до исчезновения IV), по охлаждении декантируют от осадка и последний промывают C_6H_6. Р-р в-ва в C_6H_6-толуоле экстрагируют 2 н. HCl (1 раз) и водой (2 раза), из кислого экстракта выделяют **Iа** действием разб. KOH, выход 25,1%, т. кип. 180—200°/10^{-2} *мм* (здесь и ниже т-ра кипения равна т-ре воздушной бани). ДХГ **Iа** (в абс. спирт. р-ре HCl (газа) и осаждение абс. эф.), т. разл. 235° (из абс. сп.); дипикрат, т. разл. 255° (из абс. сп.). Приведены другие варианты получения **Iа**. Аналогично ($NaNH_2$ в ксилоле) получают **Iб — и** и II (перечисляются в-во, время кипячения в час., выход в %, т. кип. в °С/10^{-3} *мм*, т. разл. ДХГ в °С): **Iб**, 2, 11,6, 170—190, 235 (в вакууме; из сп. с 0,5 H_2O); **Iв**, 2, 59,8, 225—250, 246 (в вакууме; из сп. с 0,5 H_2O); **Iг**, 2, 10, 245—260, 244 (в вакууме; из сп. с 3/4 H_2O); **Iд**, 4, 78,9, 180—190/10^{-2} *мм*, 239—242 (испр.; из сп.); **Iе**, 2, 56,9, 180—190, 228—230 (испр.); **Iж**, 2, 22,0, 200—220, 242 (в вакууме; из абс. сп.; тоже для ДХГ **Iз**, **и** и **II**); **Iз**, 2, 22,6, 165—190, 214; **Iи**, 1, 36,4, 235—250, 245—246; **II**, 2, 43,2, 135—155, 235.

Сообщение II. Синтезированы 10-N-метил-(**VIа**), этил-(**VIб**), *н*-пропил-(**VIв**), изопропил-(**VIг**), изобутил-(**VIд**), фенил-(**VIе**) и бензил-(**VIж**)-пиперазиноацетилфентиазины, а также 10-N-изобутилпиперазиноацетил-3-метилфентиазин (**VIз**) р-цией **III** или 3-метилфентиазина (**VII**) с $ClCH_2COCl$ (**VIII**) и конденсацией полученных 10-хлорацетилфентиазина (**IX**) или его 3-метилзамещ. (**X**) с соответствующими N-моноалкил-(арил)пиперазинами (**XI**) (синтезированы известными методами). **VII** синтезирован по модифицированной методике (Gilman H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 888) из 4-метилдифениламина с конденсирующим агентом $FeCl_3$ (3 часа, 180°). Ориентировочно исследовано влияние т-ры, продолжительности (7—40 час.) и мол. отношения **XI : IX** или **X** на выход **VIа — з**. Оптимальные условия: 12 час. кипячения в толуоле при 20%-ном избытке **XI** (в общем увеличение отношения **XI : IX** позволяет смягчить прочие факторы); добавка $NaHCO_3$ излишня. Реакционную смесь разбавляют половинным объемом эфира, многократно экстрагируют 0,1 н. CH_3COOH и затем 0,1 н. HCl. Кислый экстракт подщелачивают 1 н. KOH и после длительного стояния отфильтровывают **VIа — з** (или экстрагируют эфиром). В случае **VIж** отфильтровывают из реакционной смеси ДХГ, фильтрат обрабатывают по вышеописанному и смесь эфир. р-ра **VIж** (из фильтрата) и ДХГ встряхивают с K_2CO_3. Кипятят 8 час. 5,52 *г* **IX**, 2,0 *г* метилпиперазина, 1,68 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* абс. ксилола. Выход **VIа** 73%, в C_6H_6 (кипячение 13 час.; **XI : IX** 1,5) выход 67,6%, т. пл. 127—129° (из петр. эф.); ДХГ, т. разл. 219—221° (из сп.-эф.). В кипящий р-р 3,3 *г* **VII** в 30 *мл* абс. C_6H_6 вносят (10 мин.) 2,62 *г* **VIII**, кипятят 2 часа, отгоняют в вакууме избыток **VIII**, выход **X** 6,7%, т. кип. 175—185°/0,06 *мм*. Аналогично **VIа** получают (в толуоле; даны **XI : IX** или **X**), время р-ции в час., выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. разл. ДХГ в °С): **VIб**, 1,1, 7,75, 82,1, 160—180/10^{-3}, 121—125, 237—240 (из сп.); **VIв**, 1,1, 7,5, 84,5, —, 135—137, 217—219 (из сп. с 1/4 H_2O); **VIг**, 1,2, 12, 90,7, 155—165/10^{-3}, —, 211—212 (из сп.); **VIд**, 1,2, 40, 91,6 (при 12 час. выход 89,0%), —, 140—142 (из петр. эф.-абс. сп.), 215—217 (из абс. сп.-эф.); **VIе**, 1,3, 7, 68,6, —, 200—202 (сублимация, 200—210°/10^{-3} *мм*), 209—210 (из сп.); **VIж**, 1,2, 12, 756, 250—258/5·10^{-3}, 139—141 (из петр. эф.-сп.), 217—219 (из сп.); **VIз**, 2, 12, 86, 170—180/10^{-3}, —, 222—225 (из абс. сп.). Т-ры плавления исправлены.

А. Точилкин

63561. Новое в развития металлорганического синтеза. Циглер К., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 19—23

Ср. РЖХим, 1957, 48020.

63562. Синтезы с литийорганическими соединениями, полученными замещением лабильного атома водорода. III. Синтезы с α-литий-β-нафтилацетатом натрия, полученным при помощи литийарилов. Иванов, Панайотов, Борисов. IV. Синтезы с α-литий α- и β-нафтилацетатами натрия, полученными при помощи литийалкилов. Панайотов, Борисов. V. Синтезы с α-литийфенилацетатом натрия, полученным при помощи литийалкилов. Иванов, Василев (Synthesen mit Organolithiumverbindungen, durch Substitution eines labilen Wasserstoffatoms erhalten. III. Synthesen mit α-Lithium-Natrium-β-naphtylacetat, gewonnen mittels Aryllithiumverbindungen. **Iwanoff D., Panajotoff I. M., Borisoff G.** IV. Synthesen mit α-Lithium-Natrium-α- und β-naphtylacetaten, gewonen mittels Alkyllithiumverbindungen. **Panajotoff I. M.**,

Borissoff G. V. Synthesen mit α-Lithium-Natriumphenylacetat, gewonnen mittels Alkyllithiumverbindungen. Iwanoff D., Wassileff G.), Докл. Болгар. АН, 1956, **9**, № 1, 23—26; 27—30; 39—42 (нем.; рез. русск.)

III. В отличие от Mg-органич. соединений (Bull. Soc. chim. France, 1934, (5) **1**, 223, Li-органич. соединения (ЛОС) при взаимодействии в эфире при ~20° с β-нафтилацетатом Na (I) и последующим карбоксилированием образуют не замещ. 3-оксибутановую, а β-нафтилмалоновую к-ту (II). Р-ция идет через β $C_{10}H_7CHLiCOONa$ (III), который реагирует с бензофеноном (IV) при ~20° с образованием 2-β-нафтил-3,3-дифенил-3-оксипропионовой к-ты (V) с выходом 20,5%. Из исследованных ЛОС — C_6H_5Li, *о*-, *м*-, *п*-$CH_3C_6H_4Li$, α-$C_{10}H_7Li$ и *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ наилучший выход II (48%) получен при применении *о*-$CH_3C_6H_4Li$.

IV. Алифатич. ЛОС, полученные в пентане с последующей отгонкой р-рителя, реагируют в атмосфере N_2 при охлаждении с диоксановым р-ром I или α-нафтилацетата Na с образованием III или α-нафтильного производного, которые действием IV превращены соответственно в V и 2 α-нафтил-3,3-дифенил-3-оксипропионовую к-ту (VI). Выходы VI выше, чем V. Наилучший выход V и VI получен при применении C_3H_7Li (37 и 45,3%). С CH_3Li в эфире получить V и VI не удалось.

V. ЛОС жирного ряда реагируют с взвесью $C_6H_5CH_2COONa$ в эфире (кипячение 1,5 часа) с образованием $C_6H_5CHLiCOONa$ (VII) (выход до 50%), дающий с IV $(C_6H_5)_2C(OH)CH(C_6H_5)COOH$ (VIII). Выход VIII зависит от природы ЛОС, которые располагаются в ряд: *н*-C_4H_9Li (47%) > *н*-C_3H_7Li > *изо*-$C_5H_{11}Li$ > *изо*-C_3H_7Li > $C_6H_{11}Li$ > *втор*-C_4H_9Li = C_2H_5Li > $(CH_3)_3CLi$ (12%). Наряду с VII при разложении смеси разб. HCl образуются также 2,4-дифенил-3-алкил-3-оксимасляные к-ты, строение которых доказано их щел. расщеплением. Охарактеризована α,γ-дифенил-β-бутил-β-оксимасляная к-та (выход 34%, т. пл. 145—146°). При карбоксилировании VII получена фенилмалоновая к-та с выходом 25—30%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 50799. Н. Симукова

63563. Циклопропиллитий. Харт, Сандри (Cyclopropyl lithium. Hart H., Sandri J. M.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1014—1015 (англ.)

Подтверждено предположение (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4928) об образовании циклопропиллития (I) при действии Li на циклопропилхлорид (II). Кипячение тонкораздробленного Li с II в пентане (III) приводит к продукту, не абсорбирующему этилен, но карбоксилирование которого при —70° ведет к циклопропанкарбоновой к-те, а р-ция с кетонами приводит к третичным спиртам. Так, при кипячении (10 час.) 1,4 моля Li с 0,7 моля II в 300 *мл* III, дальнейшем прибавлении 0,7 моля дициклопропилкетона и гидролизе водой получен трициклопропилкарбинол, выход 70%, т. кип. 88,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4825, строение которого подтверждено ИК-спектром. А. Семеновский

63564. Исследование превращений пинаконов с замещенными ацетиленовыми радикалами. XIII. Действие солей ртути на несимметричный метилдифенилфенилацетиленилэтиленгликоль и триметилфенилацетиленилэтиленгликоль. Венус-Данилова Э. Д., Фабрицы А., Ж. Общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2458—2463

Взаимодействием эквимолярных кол-в охлажд. триметилфенилацетиленилэтиленгликоля и $HgCl_2$ в спирте получена ртутная комплексная соль (Iа) 4,5,5-триметил-2-фенил-3-хлормеркурдигидрофурана-2,5, выход Iа 89,6%, т. разл. 145°. В присутствии же конц. HCl образуется (Iб), выход 66%, т. пл. 102—103° (разл.). При действии $HgCl_2$ в спирте при 50° на $(C_6H_5)_2C(OH)C(CH_3)(OH)C{\equiv}CC_6H_5$ образуется в-во состава $C_{46}H_{36}O_2$, т. пл. 110—123°, дающее при окислении $KMnO_4$ бензофенон и бензойную к-ту. Из $Hg(OCOCH_3)_2$ в спирте и II, получен, по-видимому, 1,1,4-трифенил-2-

Iа R=HgCl; Iб R=H

метил-3-ацетмеркур-4-ацетоксибутен-3-диол-1,2, выход 66,7%. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 26883. Ф. Величко

63565. Меркурирование ядра тиазолов. Дас (Nuclear mercuration of thiazoles. Das Bhaskar), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 10, B613—B614 (англ.)

Нагреванием 4-арил-2-ацетаминотиазолов (I, арил = *п*-хлорфенил (Iа), *п*-метоксифенил (Iб), *п*-этоксифенил (Iв), β-нафтил (Iг), тиенил (Iд), α-оксинафтил (Iе)) с $HgCl_2$ и CH_3COONa в спирт синтезированы соответствующие 5-хлормеркур-4-арил-2-ацетаминотиазолы (IIа—е), превращенные в 5-бром-(IIIа—в), 5-йод (IVа—е) и 5-тиоциано-(Vа—е)-4-арил-2-ацетаминотиазолы. Направление замещения принято по аналогии с другими р-циями I. К горячему р-ру 6,5 *г* Iа в 0,2 *л* спирта добавляют 0.2 *л* водн. р-ра, содержащего 8 *г* $HgCl_2$ и 16 *г* CH_3COONa, кипятят 1 час и отделяют IIа, выход 85%, т. пл.> 300°. 1,3 *г* IIа в 20 *мл* CH_3OH насыщают NaBr, добавляют 1 *г* Br_2, нагревают 15 мин., добавляют немного Na_2CO_3, кипятят, р-р разбавляют равным объемом воды, концентрируют до ~5 *мл*, приливают воду и отделяют IIIа, выход 45%, т. пл. 218° (из разб. сп.). Смесь 1,3 *г* IIа, 1,5 *г* KJ, 10 *мл* воды и 0,5 *г* J_2 оставляют на 12 час., продукт смачивают водой, смешивают с 40 *мл* горячего спирта, отделяют осадок и из фильтрата выделяют IVа, выход 55%, т. пл. 240° (разл.; из сп.). К 1,5 *г* IIа и 0,8 *г* тиоцианата-K в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 0,6 *г* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, оставляют на 12 час., фильтруют, приливают 40 *мл* воды, выпаривают досуха и получают Vа, выход 60%, т. пл. 225° (из сп.). Аналогично получают (указаны в-во, т. пл. в °С): IIб, 290; IIв, 294; IIг, 275—280; IIд 245; IIе, > 280; IIIб, 130; IIIв, 148; IVб, 212; IVв, 200; IVг, 228; IVд, 115—116; IVе, 280—285; Vб, 160; Vв, 175; Vг,> 220; Vд,> 290; Vе,> 300. Д. Витковский

63566. Реакция трифенилсилилкалия с органическими галоидопроизводными, случай обмена галоида на металл. Брук, Вулф (The reaction of triphenylsilylpotassium with organic halides, a case of halogen-metal interconversion. Brook A. G., Wolfe Saul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1431—1437 (англ.)

На основании анализа продуктов, образующихся при р-ции $(C_6H_5)_3SiK$ (I) с галоидопроизводными RX, сделан вывод, что при этом, помимо основной р-ции I + + RX = KX + $(C_6H_5)_3SiR$ (II), происходит обмен галоида в RX на металл с образованием RK + $(C_6H_5)_3SiX$ (III). Предполагается, что из I и RX сначала образуются циклич. комплексы. Взаимодействие III и RK с I, эфиром, применяемым в качестве р-рителя, и водой (при обработке реакционной смеси) приводит к образованию ряда подобных продуктов, выходы которых зависят от порядка смешения реагентов. К эфирному р-ру I за 0,5—2 часа добавляют эфирный р-р эквимолярного кол-ва RX (метод А; обратный порядок смешения — метод Б), перемешивают 16—24 часа. Далее приводятся выходы II в %, побочные продукты и их выходы в % по методам А и Б соответственно; из I и C_6H_5Br : 55, 61, $(C_6H_5)_6Si_2$ (IV), 22, 0, $(C_6H_5)_3SiOH$ (V), 5, 1, $(C_6H_5)_6Si_2O$ (VI), 4, 34, C_6H_6, 9, следы, $(C_6H_5)_2$, 0, 8; из I и $C_6H_5CH_2Cl$: 60, 40, IV, 26, 7, VI, —, 21, $(C_6H_5CH_2)_2$, 25, 15; из I и $C_6H_{11}Br$: 0, 0 (продукт

конденсации не образуется, вероятно, из-за пространственных затруднений), **IV**, 56, 80, **V**, 2, —, $(C_6H_5)_3SiH$, —, 6., **VI**, 24, 10, C_6H_{10}, —, 9, $(C_6H_{11})_2$, 2, 37, $C_6H_{11}Br$, 31, 5, C_6H_{12}, следы; 14; из **I** и CH_2Cl_2: 0, 0, **III**, 62, 0, **V**, 11, 20, **VI**, 4, 50, $(C_6H_5)_3SiCH_3$, следы, —, C_2H_2, следы. —, $(C_6H_5)_3SiCl$ (**VII**), —, 9, **VII** обнаружен также (диффракция X-лучей, ИК-спектр) в продуктах р-ции **I** с C_6H_5Cl (без обработки водой), что подтверждает обмен галоида на металл. Если по окончании р-ции **I** с C_6H_5Br (метод Б) добавить к реакционной смеси избыток **I**, то выход **IV** возрастает от 0 до 10,4%, что доказывает присутствие **III** (X = Br) в смеси. Образование RK подтверждено косвенными данными: при добавлении **I** к смеси $(C_6H_5)_2CO$ с C_6H_5Br образуется за счет р-ции бензофенона с $C_6H_5K(C_6H_5)_3COH$, выход 23%. Из сравнения скоростей р-ции **I** с C_6H_5Br и **VII**, а также C_6H_5K с этими же реагентами сделан вывод, что предпочтительно происходит конденсация кремнийорганич. в-ва с в-вом, не содержащим Si.

Т. Амбруш

63567. Соединения кремния. Часть I. Кремниевые производные нитрила β-амино-α,γ-дифенилкротоновой кислоты. Шоу (Compounds of silicon. Part I. Silicon derivatives of β-amino-α,γ-diphenylcrotononitrile. Shaw R. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2779—2784 (англ.)

При взаимодействии $(C_2H_5)_3SiF$ (**I**) с $C_6H_5CH_2CN$ (**II**) в присутствии $NaNH_2$ (**III**) образуется $C_6H_5CH_2C[NH\text{-}SiR_3]{=}C(C_6H_5)CN$ (**IVa**), ($R = C_2H_5$), представляющий собой производное димера **II** — $C_6H_5CH_2C(NH_2){=}{=}C(C_6H_5)CN$ (**V**). Строение **IV** доказано сравнением его ИК-спектра со спектром **V** и хим. р-циями. К **III** (из 8,3 *г* Na) в 20 *мл* эфира, свободному от NH_3, прибавляют за 10 мин. при перемешивании 42 *г* **II** в 100 *мл* эфира, кипятят 30 мин., приливают по каплям 49 *г* **I** в 50 *мл* эфира за 20 мин. и кипятят 4,5 часа, заменяют эфир бензолом, кипятят еще 30 мин., выделен **IVa**, выход 35%, т. кип. 200—220°/0,2 *мм*, т. пл. 91,5°. Аналогично из $(CH_3)_3SiCl$ и **I** синтезирован **IV** ($R = CH_3$), выход 13%, т. кип. 196—205°/0,4 *мм*, т. пл. 110° (из эф.). При стоянии р-ра 0,27 *г* **IVa** и 0,5 *г* NaOH в 200 *мл* спирта образуется $C_6H_5CH_2COOH$. Конц. HCl превращает **IVa** на холоду в β-оксо-α,γ-дифенилбутиронитрил (**VI**), выход 97%, т. пл. 82°. При пропускании HCl-газа в эфир. р-р **IVa** образуется β-оксо-α,γ-дифенилбутирамид (**VII**), выход 74%, т. пл. 161—162°. **V** реагирует подобно **IV**. Действие N-бромсукцинимида на **V** в CCl_4 приводит к 2-амино-1,6-дициан-5-имино-1,3,4,6-тетрафенилгексадиену-1,3 (**VIII**), очищ. хроматографированием на Al_2O_3, выход 52%, т. пл. 187°. Взаимодействием **IV** ($R = CH_3$) с конц. H_2SO_4 при 0° получен 1,3-диамино-2-фенилнафталин, выход 72%, т. пл. 112,5—113°. Приведены данные ИК-спектров **IVa**, **V**, **VIII**, УФ-спектров **VI**—**VIII**.

Ф. Величко

63568. Исследование соединений германия. Oйкава (ゲルマニウム化合物の研究・及川浩), 炭研, Танкэн, J. Coal Res. Inst., 1955, **6**, № 12, 74—75 (японск.)

Краткая заметка обзорного характера о получении и свойствах органич. соединений германия.

Л. Яновская

63569. Промежуточные продукты при перегруппировке Арбузова. Арбузов Б. А., Фуженкова А. В., Виноградова В. С., Толкачева Т. Г. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 62—70. Дискус., 71—75

С целью выяснения механизма арбузовской перегруппировки изучены диаграммы состав — свойство систем $P(OC_2H_5)_3$ (**I**) — C_2H_5J (**II**), **I** — C_2H_5Br (**III**), **I** — $CH_2BrCHBrOC_2H_5$ (**IV**). На основании изотерм d_4^{20} и $n^{20}D$ системы **I**—**II** можно предположить образование диссоциирующего соединения. Изотермы вязкости при 40, 50, 60 и 70° указывают на образование хим. соединения, диссоциация которого возрастает с повышением т-ры. К этому же приводит и изучение системы **I**—**III**. d_4^{20} и $n^{20}D$ системы **I**—**IV** не указывают на образование хим. соединения. Сняты УФ-спектры системы **I**—**III** (1 : 1 моля), **I**, **III**, $C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2$ (**V**). Кривая поглощения системы **I**—**III** при ~20° практически совпадает с суммарной кривой **I** и **III**. При 40—60° поглощение увеличивается, особенно резко при 70°, до 80° не изменяется и падает при 100°. Это можно объяснить накоплением промежуточного продукта. Измерены дипольные моменты CH_3J, $P(OC_6H_5)_3$, продукта присоединения, которые соответственно равны: 1,62; 1,59; 6,39; для **I**, **III** и **V** μ = 1,96; 1,79; 2,91. Теоретически для **I** + **II** (1 : 1 моля) μ = 1,87 и для **V** + **III** μ = 2,35. Для **V** + **III** (1 : 1 моля) приводятся значения μ при 20, 40 и 60°: 2,38; 2,69 и 2,75. Приведенные данные не дают ясного ответа на вопрос о механизме р-ции; вероятно образование квазифосфониевого соединения с одновременным частичным его разложением.

К. Вацуро

63570. Синтезы тетраэтилмонотиопирофосфата. Арбузов А. Е., Арбузов Б. А., Алимов П. И., Никоноров К. В., Ризположенский Н. И., Федорова О. Н., Тр. Казанск. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 7—19

Разработаны методы получения $(RO)_2P(S)OP(O)(OR)_2$ (**I**) (здесь и далее $R = C_2H_5$) из $(RO)_2P(S)ONa$ (**II**), и $(RO)_2POCl$ (**III**); из **III**, $(RO)_2P(O)H$ (**IV**) и S в C_5H_5N; из **III**, $(RO)_2PONa$ (**V**) и S; действие $COCl_2$ или ClCOCOCl (**VI**) на **II**, действие SCl_2 или S_2Cl_2 на **IV**, или **V**, или **IV** с C_5H_5N, действие H_2S на **III** в присутствии C_5H_5N или пиридиновых оснований. Лучшим признан метод из **IV** и SCl_2. $(RO)_2P(Se)OP(O)(OR)_2$ (**VII**) получен из **III** и $(RO)_2P(Se)ONa$ и присоединением Se к $(RO)_2POP(O)(OR)_2$ (**VIII**). **VII** высоко токсичен для тли, картофельного червя и других насекомых. **IV** получен прибавлением 293 *г* PCl_3 к 276 *г* спирта при —5—0° (90 мин.) при размешивании с последующим удалением HCl-газа и C_2H_5Cl в вакууме (4 часа), выход **IV** 89%. К **II** (из 500 *г* **IV** и 83,3 *г* Na в 2,5 *л* бзн. и 116 *г* S) добавляют по каплям 624 *г* **III** и нагревают 30 мин., по охлаждении добавляют 1 *л* ледяной воды, выход неочищ. **I** 92—95%, выход очищ. **I** ~50% от перегоняемой жидкости, т. кип. 135—136°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520, d_4^{20} 1,1930. Смесь 17,2 *г* **III**, 13,8 *г* **IV**, 3,5 *г* S и 7,9 *г* C_5H_5N в 100 *мл* бензина нагревают 3 часа при 80—85°, выход **I** 19,5%. К **V** (из 69 *г* **IV**) добавляют 86,3 *г* **III** (нагревание 30 мин.), после охлаждения добавляют 16 *г* S, нагревают 1 час, выход **I** 33%. В тех же условиях из 25 *г* **IV**, 6 *г* Na, 18 *г* красного Se и 28 *г* **III** получено 50 *г* 50%-ного **VII**. Из 10 *г* **VIII** и 3,5 *г* Se (нагревание 1 час, 100—110°) получен **VII**, выход 60%, т. кип. 138,5—139°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4648. Смесь 12,8 *г* **IV**, 7 *г* C_5H_5N и 15,7 *г* $(RO)_2P(S)Cl$ нагревают 2 часа в бензине, выход $(RO)_2POP(S)(OR)_2$ (?) 7,7 *г*, т. кип. 140—141°/2,5 *мм*. Р-р 50 *г* **IV** в 250 *мл* бензина с 11,6 *г* S насыщают при 30—35° сухим NH_3, добавляют 62,5 *г* **III** и через 1 час нагревают при 60—65° 2 часа, выход **I** 61%. **II** в бензине (из 60 *г* **IV**, 12 *г* Na и 14 *г* S) насыщают при перемешивании сухим $COCl_2$ и нагревают до 80°; выход **I** 67,7%. К **II** (из 43 *г* **IV**, 10 *г* Na и 10 *г* S) в 250 *мл* бензина добавляют 19,8 *г* **VI**; выход **I** 31,4%. К 100 *г* **IV** добавляют по каплям 55,7 *г* SCl_2 при < 0° с удалением HCl-газа в вакууме; выход **I** 47%. При р-ции **V** (из 50 *г* **IV** и 8,8 *г* Na) с 18,6 *г* SCl_2 выход **I** 29%. К р-ру 100 *г* **V** и 57,2 *г* C_5H_5N в 200 *мл* эфира добавляют по каплям при охлаждении 38 *г* SCl_2, выход **I** 39,3%. В р-р 57,5 *г* **III** и 26,3 *г* C_5H_5N в 100 *мл* C_6H_6 пропускают 4 часа H_2S при охлаждении; через 10—12 час. отделяют осадок **I**, выход 49,6%.

В. Гиляров

63571. **К изучению эфиров ортофосфорной кислоты (первое сообщение). Шабрие, Карайон-Жантий** (Contribution à l'étude des esters de l'acide orthophosphorique (premier mémoire). Chabrier P., Carayon-Gentil A., M-me), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 639—643 (франц.)

При гидролизе эфиров $XCH_2CH_2OPO(OC_6H_5)_2$ (**Ia—б**) (**а** X = Cl, **б** X = Br) или $(XCH_2CH_2)_2OPOOC_6H_5$ (**IIa—б**) 2 н. NaOH в 80%-ном спирте при 18—78° отщепляется как галоид, так и феноксигруппы. Легче отщепляется C_6H_5O-группа, **II** омыляется быстрее, чем **I**. В равных условиях Br отщепляется легче, чем Cl. При кипячении 3 часа **I** реагируют с натрийтеофиллином в 70%-ном спирте с образованием в нейтр. среде β-(теофиллинил-7) этилдифенилового эфира фосфорной к-ты (выход 10%, т. пл. 165°), а в щелочной — Na-соль (β-теофиллин-7) этилового эфира фосфорной к-ты, из которой действием HCl выделена к-та, выход 60%. Получить $(o\text{-}HOC_6H_4COOCH_2CH_2)_nOPO(OC_6H_5)_{3-n}$ ($n = 1,2$), исходя из салицилата Na, не удается, оба в-ва синтезированы взаимодействием $(C_6H_5O)_n POCl_{3-n}$ с $o\text{-}HOC_6H_4COOCH_2CH_2OH$ в C_6H_6 при охлаждении, в присутствии избытка пиридина (**III**) с выходом соответственно 86 и 70%. К р-ру 0,1 моля $ClCH_2CH_2OH$ и 0,2 моля **III** в 80 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям при 0° 0,1 моля $(C_6H_5O)_2POCl$, через несколько часов фильтрат упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфиром, вытяжку промывают 0,5 н. H_2SO_4 и 5%-ным $KHCO_3$, выход **Ia** 70%. Аналогично получен **Iб**, **IIa** (т. кип. 160—163°/0,2—0,5 *мм*) и **IIб** (выход 85%, т. кип. 182—185°/0,3—0,5 *мм*). Ф. Величко

63572. **О получении системного инсектицида октаметилтетрамида пирофосфорной кислоты. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Никоноров К. В., Ризположенский Н. И., Ярмухаметова Д. Х., Зверева М. А.,** Тр. Казанск. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 27—36

Разработаны способы получения $(R_2N)_2P(O)OP(O)(NR_2)_2$ (**I**) (здесь и далее $R = CH_3$) действием воды на $(R_2N)_2POCl$ (**II**) в присутствии оснований или р-цией **II** и $R'OP(O)(NR_2)_2$ (**III**) (здесь и далее $R' = C_2H_5$). Из **III** и $(R_2N)_2PSCl$ (**IV**) получают $(R_2N)_2P(O)OP(S)(NR_2)_2$ (**V**), а из **IV** и $(R_2N)_2P(S)(OR')$ — $(R_2N)_2P(S)OP(S)(NR_2)_2$ (**VI**). К 164 *г* $POCl_3$ при $-5 + 3°$ (6 час.) прибавляют 200 *г* R_2NH в бензине, смесь перемешивают 30 мин. при охлаждении и 2 часа при ~20°, через ~12 час. выделен **II**, выход 75,15%, т. кип. 109,5—110°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4668, d_4^{20} 1,1720. При проведении р-ции в CCl_4 и дихлорэтане выходы **II** 83,8 и 45,6%. Смешивают 0,293 моля **II**, 0,326 моля R_3N и 0,167 моля воды и нагревают (до 60° за 2 часа и 11 час. 60—63°), добавляют 50 *мл* CCl_4, выход **I** 78,5%. К 1169 *г* R_2NH в 3,5 *л* ксилола добавляют при перемешивании 1050 *г* $R'OPOCl_2$ при —10° до +20° (3 часа), через час добавляют 1043 *г* R_2NPOCl_2 и р-р 584,4 *г* R_2NH в 1,75 *л* ксилола (< 8°), фильтрат, содержащий **II** и **III**, нагревают при 130—150° ~20 час., выход неочищ. 68,8%-ного **I** 89,4%. 0,2 моля **III** и 0,2 моля **IV** в ксилоле кипятят ~25 час., т. кип. **V** 155—157°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4878, d_4^{20} 1,1400; для **VI**, т. кип. 195—200°/2 *мм*, т. пл. 103—105° (из сп.). В. Гиляров

63573. **О воздействии роданистых алкилов на эфиры кислот трехвалентного фосфора. Синтез O,O,S-триалкиловых тиофосфатов. Михальский Я., Вечорковский Я.,** Бюл. Польской АН, 1956, Отд. 3, 4, № 5, 273—276

В р-циях с $P(OR)_3$ и $C_6H_5P(OR)_2$ (**I**) R'SCN ведут себя не как галоидные алкилы: с расщеплением S—CN связи образуются RCN и $(RS)(RO)_2PO$ (**II**) или $C_6H_5PO(OR)(SR')$ (**III**). Эквимолярные кол-ва реагентов нагревают постепенно до 160—180°, одновременно отгоняя образующийся RCN; оставшийся **II** перегоняют в вакууме. Синтезированы следующие **II** (указаны R,R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD*, в скобках т-ра, d_4^{20} и выход в % соответствующего RCN): C_2H_5, C_2H_5, 91, 120/17, 1,4560 (20), 1,061, 90; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 90, 137/15, 1,4580(20), 1,0618, 80; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 81, 133—134/1, 1,5252(20), 1,1540, 80; *н*-C_4H_9, C_2H_5, 87, 152—153/12, 1,4548(20), 1,0201, 78. Из **I** получены **III** ($R = R' = C_2H_5$), выход 83%, т. кип. 96—97°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5410, d_4^{20} 1,1395 и C_2H_5CN, выход 75%. Ф. Величко

63574. **Синтезы тетраэтилдитиопирофосфата. Арбузов А. Е., Арбузов Б. А., Алимов П. И., Никоноров К. В., Ризположенский Н. И., Федорова О. Н.,** Тр. Казанск. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 21—26

Разработаны методы получения $((RO)_2P(S))_2$ (**I**) (здесь и далее $R = C_2H_5$) действием $POCl_3$ и S на $(RO)_2PONa$, (**II**), из **II**, $(RO)_2PCl$ (**III**) и S, из $(RO)_2P(S)ONa$ (**IV**) и **III** с последующим присоединением S, присоединением S к $((RO)_2P)_2O$ (**V**). Из $((изо\text{-}C_3H_7O)_2P)_2O$ и S получен $((изо\text{-}C_3H_7O)_2PS)_2O$ (**VI**). Присоединением Se к **V** синтезирован $((RO)_2P(Se))_2O$ (**VII**). **VII** обладает высоким инсектицидным действием. К **II** (из 63,1 *г* R_2POH (**VIII**) и 10,5 *г* Na) в 250 *мл* бензина (т. кип. 70—125°) добавляют 17,5 *г* $POCl_3$ и далее 14,2 *г* S в порошке при размешивании и нагревании, к охлажд. смеси прибавляют 130 *мл* ледяной воды, выход **I** 48,6%, т. кип. 131—132°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4772. К **II** (из 0,5 моля **VIII** и 14 *г* Na) в бензине добавляют по каплям при охлаждении 0,5 моля **III**, смесь кипятят ~1 часа, добавляют 32 *г* S в порошке, нагревают до кипения и через 1,5 часа выделяют **I**, выход неочищ. **I** 81%. К **IV** (из 5,1 *г* Na, 25 *г* **VIII** и 4,1 *г* S) в бензине добавляют 29 *г* **III** и нагревают 1 час, выделено 17 *г* $(RO)_2P(S)OP(OR)_2$, т. кип. 106—108°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632, из которого и S получен **I**, выход 34%. Р-цией 8,2 *г* **V** с 2 *г* S в порошке получен **I** с выходом 40%. Выход **VI** 63%, т. кип. 133—134°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4669, d_4^{20} 1,0971. К 10,2 *г* **V** добавляют 7 *г* красного Se (< 70°); выделен **VII**, т. кип. 135—136°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5050. В. Гиляров

63575. **Получение фосфиновых кислот — аналогов различных цитоактивных веществ (регуляторов роста растений). Краниадес** (Préparation d'acides phosphoniques analogues à diverses substances cytoactives (régulateurs de croissance des végétaux). Craniadès Prodromos), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1956, № 35, 119—148 (франц.)

Описано получение следующих $RP(O)(OH)_2$, где R = α-нафтилметил (**I**), смеси α- и β-тетралилметил (**II**), α-нафтилоксиметил (**III**), 1-аценафтенил (**IV**), 1-окси-1-аценафтенил (**V**), 5-бром-1-аценафтенил (**VI**), 5-аценафтилметил (**VII**), 5-аценафтилоксиметил (**VIII**), γ-пиридил (**IX**), $RP(O)(OH)OC_2H_5$, где R = α-нафтоксиметил (**X**), β-нафтоксиметил (**XI**), 2,4-дихлор-α-нафтоксиметил (**XII**), 2,4-дихлорфеноксиметил (**XIII**). Получены также α-метил-β-(2-кето-2-этил)-индолил (**XIV**), β-индолилметил (**XV**) и α-метил-β-индолилметил (**XVI**) фосфиновые к-ты. Описано получение следующих $RCH(OH)PO_2H_2$, где $R = CH_3$ (**XVII**), *n*-HOC_6H_4 (**XVIII**), 2-$HOC_{10}H_6$ (**XIX**) и 5-аценафтил (**XX**). Синтезированы $RR'NCH_2PO_3H_2$, где $R = C_6H_5$, $R' = H$ (**XXI**), $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ (**XXII**), $R = 1\text{-}C_{10}H_7$, $R' = H$ (**XXIII**). Описано также получение $ROP(O)ClN(C_2H_5)_2$, где $R = C_2H_5$ (**XXIV**), *н*-C_6H_{13}, *н*-C_8H_{17} и *н*-$C_{12}H_{25}$. Приведены значения pK_1 и pK_2, вычисленные на основании потенциометрич. измерений для **I—VIII**. Приведены результаты биологич. испытаний на деревьях и овощах, **I—XIII** и **XX** обладают ростовой активностью в оптимальных конц-иях $0,5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7}$, сравнимой с α-нафтилуксусной к-той. 9,5 *г* 1-$C_{10}H_7CH_2Cl$ и 7,5 *г* NaJ кипятят в ацетоне 1 час, полученный 1-$C_{10}H_7CH_2J$

10 Заказ 2073

постепенно добавляют к $(C_4H_9O)PONa$ (**XXV**) в C_6H_6 и кипятят 4 часа, после гидролиза конц. HCl получен **I**, выход 77%, т. пл. 212° (из воды). **II** получен нагреванием 14 *г* хлорметилтетралина и 14 *г* $(C_2H_5O)_3P$ 5 час. при 230° с последующим кипячением 12 час. с конц. HCl, выход 85%, т. пл. 185°, или нагреванием йодметилтетралина и **XXV** в C_6H_6 6 час. с последующим кипячением 20 час. с HCl, выход 72%. Смешивают при < 40° 5 *г* 1-$C_{10}H_7CHO$, 6,5 *г* PCl_3 и 10 *г* $(CH_3CO)_2O$, через 24 часа отгоняют летучие фракции при 50°/50—60 *мм* и выделяют **III**, очищ. через анилиновую соль (т. пл. 170°), выход 70%, т. пл. 158° (из воды), **IV** получен из 6 *г* 1-бромаценафтена в 25 *г* C_6H_6 и 9,5 *г* **XXV** с последующим гидролизом HCl, выход 40%, т. пл 220° (из воды). **V** получен из 3 *г* аценафтенона, 4,5 *г* PCl_3 и 10 *г* лед. CH_3COOH, выход 22,5%, т. пл. 195°. Для получения **VI** нагревают несколько часов 1,5-дибромаценафтен в C_6H_6 с 9,5 *г* **XXV** в 125 *мл* C_6H_6, выход 25%, т. пл. 235°. Из 43 *г* аценафтена, 90 *мл* N-метилформанилида, 60 *мл* $POCl_3$ в 50 *мл* *о*-$Cl_2C_2H_6H_4$ через 6 час. после гидролиза водн. р-ром CH_3COONa получено 40 *г* 5-аценафтальдегида (**XXVI**), т. пл. 108° (из CH_3COOH). Из 10 *г* **XXVI** и 12 *г* Al (*изо*-OC_3H_7)$_3$ в 65 *мл* *изо*-C_3H_7OH получен 5-аценафтилкарбинол с т. пл. 153° (из бзл.), который действием PBr_3 переводят в 5-бромметилаценафтен; 5 *г* последнего нагревают с 5 *г* $(C_2H_5O)_3P$ или **XXV** 3 часа при 160° и гидролизуют, выход **VII** 30%, т. пл. 238°. **VIII** получен из 5 *г* **XXVI**, 7,5 *г* PCl_3 и 15 *г* $(CH_3CO)_2O$, выход 49%, т. пл. 242°. При нагревании 5 *г* **XXVI** с 10 *г* 50%-ной H_2PO_2H 9 час. при 100° образуется **XX**, выход 71%, т. пл. 210°. **IX** получен из γ-бромпиридина и **XXV** с последующим гидролизом 12 час. HCl, выход 75%, т. пл. 220°. При р-ции 5,6 *г* $ClCH_2COCl$ с бромистым α-метил-β-индолилмагнием (из 6,5 *г* α-метилиндола, 15,5 *г* C_2H_5Br и 1,2 *г* Mg) образуется 4,5 *г* α-метил-β-индолилхлорметилкетона, т. пл. 207°; кипячением 4 *г* этого кетона с 4 *г* $(C_2H_5O)_3P$ 5 час. получен **XIV**, выход 40%, т. пл. 185°. Из 5 *г* йодистого β-индолилметилтриметиламмония и 5 *г* $(C_2H_5O)_3P$ (180°, 6 час.) получен **XV**, выход 45%, т. пл. 210°. Аналогично получен **XVI**, выход 40%, т. пл. 195° (из водн. сп.). К 132 *г* 50%-ного водн. р-ра H_2PO_2H добавляют при перемешивании 15 *г* паральдегида, нагревают ~25 час. при 80°, разбавляют водой и добавляют 40—45 *г* $Ca(OH)_2$, получено 43 *г* кислой Са-соли **XVII**. При введении в р-цию 66 *г* H_2PO_2H и 45 *г* паральдегида получают ~81 *г* средней Са-соли **XVII**. При нагревании 5 дней 200 *г* 50%-ной H_2PO_2H с 60 *г* *о*-HOC_6H_4CHO получен **XVIII**, т. пл. 170°. Аналогично получен **XIX**, т. пл. 185—186°. 4 *г* β-нафтола растворяют в р-ре C_2H_5ONa (из 25 *мл* спирта и 0,6 *г* Na), добавляют 4,5 *г* $CH_2JPO(OC_2H_5)_2$ (**XXVII**) и кипятят 2 часа при 170—180°, выход **XI** 27%, т. пл. 85°. Таким же путем получен **X**, т. пл. 98°, **XII**, выход 33%, т. пл. 240°, и **XIII**. 12,5 ммоля **XXVII** и 4,6 *г* анилина кипятят 3 часа при 180°, охлаждают, добавляют 4 *г* 40%-ного NaOH, остаток после отгонки с паром кипятят с подкисленной водой 7 час., выход **XXI** 38,5%, т. пл. 145° (из 90%-ного сп.). При р-ции **XXVII** с метиланилином образуется **XXII**, выход 40%, т. пл. 155°, а с 1-$C_{10}H_7NH_2$ — **XXIII**, выход 76%, т. пл. 160°. При добавлении по каплям к 1 молю $C_2H_5OPOCl_2$ 2 молей $(C_2H_5)_2NH$ в эфире при охлаждении образуется **XXIV**, т. кип. 113°/15 *мм*. С. Иоффе

63576. Алкиламиды органических производных кислот фосфора. Арбузов Б. А., Алимов П. И., Федорова О. Н., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 8, 932—938

Для изучения инсектицидных свойств синтезирован ряд $(RO)_2PONR'PO(OR)_2$ (**I**), $(RO)_2PONR'P(OR)_2$ (**II**), $(RO)_2PON(CH_3)PO(OR)R'$ (**III**), $(RR'OP)_2NC_2H_5$ (**IV**) и $(RO)_2PXNR'PY(OR)_2$ (**V**). В-ва **I**, **II** и **IV** получены взаимодействием эквимолярных кол-в $(RO)_2PON(R')$-Na с $ClPO(OR)_2$ или $ClP(OR)_2$ в бензине при 55—65°. В-ва **V** синтезированы кипячением **II** с S в C_6H_6 20 мин. При кипячении с галоидными алкилами (6 час., 120—130°) **II** превращается в **III**. Действием CCl_3CHO на **II** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$) при ~20° синтезирован **III** ($R = C_2H_5$, $R' = OCH{=}CCl_2$). Перечисляются в-ва RR′ (в случае **V** дополнительно к X и Y), выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: **I**, C_3H_7, CH_3, 30,4, 159—160/2, 1,4365, 1,0867; *изо*-C_3H_7, CH_3, 46,8, 128—129/2, 1,4292, 1,0686; C_3H_7, C_2H_5, 51, 160—161/1, 1,4385, 1,0746; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 48, 129—130/1, 1,4288, 1,0612; *изо*-C_4H_9, CH_3, 54,7, 162—163/2, 1,4375, 1,0335; C_4H_9, C_2H_5, 45,7, 173—174/1, 1,4411, 1,0398; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, 57,4, 157—158/1, 1,4370, 1,0264; **II**, C_2H_5, CH_3, 43,4, 104—106/1, 1,4435, 1,1045; *изо*-C_3H_7, CH_3, 44,9, 107—109/1, 1,4430, 1,0179; C_3H_7, C_2H_5, 40, 126—127/1, 1.4405, 1.0213; **III**, C_2H_5, C_2H_5, 67,2, 132—133/1, 1,4430, 1,1394; C_2H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 78, 161—163/1, 1,4490, 1,1878; C_2H_5, $OCH{=}CCl_2$, 77,6, 152—153/1, 1,4606, 1,3077; **IV**, $(CH_3)_2N$, C_2H_5O, 40, 140—142/2, 1,4560, 1,1214; **V**, *изо*-C_3H_7, CH_3, O, S, 64, 126—127,5/1, 1,4535, 1,0786; C_3H_7, C_2H_5, O, S, 47,6, 142—144/1, 1,4570, 1,7044; C_2H_5, CH_3, S, S, 30,3, 134—135/1,5, 1,4940, 1,1662; C_2H_5, C_2H_5, S, S, 8, 133—134/1, 1,4913, 1,1476. Все в-ва мало активны по отношению к амбарному долгоносику. Н. Симукова

63577. Получение и свойства диэтиловых эфиров ацетоксиалкилфосфиновых кислот. Мак-Коннелл, Кувер (Preparation and properties of diethyl acetoxyalkylphosphonates. McConnell Richard L., Coover Harry W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1961—1963 (англ.)

При р-ции $CH_2COOCH{=}CH_2$ (**I**) с $(RO)_2P(O)H$ (**II**) (здесь и далее $R = C_2H_5$) в условиях щел. катализа образуется $CH_3COOCH(CH)_3P(O)(OR)_2$ (**III**), а не $CH_3COOCH_2CH_2P(O)(OR)_2$ (**IV**) (Пудовик А. Н., Ж. общ. химии, 1952, **22**, 537). Строение **III** доказано синтезом из $CH_3CH(OH)P(O)(OR)_2$ (**V**) и кетона и ИК-спектром. **IV** получен из $(RO)_3P$ и $BrCH_2CH_2OOCCH_3$ (**VI**). Из **I** и **II** в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (**VII**) образуется **IV**. Для **III** характерно поглощение при 11,7 μ, которое отсутствует у **IV**. Спектры ядерного магнитного резонанса **III** и **IV** различны и для **III** согласуются с предложенной структурой. Предложен механизм р-ции **I** и **III** в условиях щел. катализа и с **VII**. В р-р 38,5 ммоля **V** в эфире и 1 капли эфирата BF_3 пропускают 62 ммоля кетена при 0°, через 3 часа при 25° выделен **III**, выход 62%, т. кип. 88—91°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4265. К смеси 0,2 моля **I** и 0,29 моля **II** добавляют по каплям 3,5 *мл* конц. р-ра C_2H_5ONa в спирте, через 2 часа прибавляют эфир и дважды промывают водой, выход **III** 16,7%. Из 0,5 моля C_3H_7CHO, 0,5 моля **II** и 5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (90°, 1,5 часа) синтезирован $C_3H_7CH(OH)P(O)(OR)_2$ (**VIII**), выход 50%, т. кип. 125—129°/1,3—1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4358. Из 50 ммоля **VIII**, 71,5 ммоля кетена и эфирата BF_3 получен $CH_3COOCH(C_3H_7)P(O)(OR)_2$, выход 86,5%, т. кип. 101—102°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4308. Смесь 0,5 моля **VI** и 0,75 моля $(RO)_3P$ кипятят 13 час., выход **IV** 28%, после перегонки над Na_2CO_3 т. кип. 105—107°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350. Смесь 0,2 моля **I**, 0,8 моля **II** и 0,1 *г* **VII** нагревают при размешивании 9 час., через ~12 час. (25°) добавляют 0,2 *г* гидрохинона, выход **IV** 14%.

В. Гиляров

63578. Фосфорные производные жирных кислот. I. Получение и свойства диэтиловых эфиров ацилфосфиновых кислот. Аккерман, Джордан, Эдди, Суэрн (Phosphorus derivatives of fatty acids. I. Preparation and properties of diethyl acylphosphonates. Ackerman Bernard, Jordan T. A., Eddy C. Roland, Swern Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4444—4447 (англ.)

Описано получение $RCOPO(OC_2H_5)_2$ (I) действием $RCOCl$ на $(C_2H_5O)_3P$ (II). Получены следующие I с выходом 45—60% (приводятся значения R, т. кип. в °C/*мм*, $n^{30}D$, *d*): C_3H_7, 51—53/0,2 1,4244, 1,0498; C_5H_{11}, 83—85/0,1, 1,4301, 1,0175; C_7H_{15}, 98—101/0,1, 1,4344, 0,9936; C_9H_{19}, 125—132/0,3, 1,4368, 0,9747; $C_{11}H_{23}$ (III), 151—155/0,3, 1,4400, 0,9636; $C_{13}H_{27}$, 144—151/0,1, 1,4425, 0,9514; $C_{15}H_{31}$, 160—166/0,1, 1,4452, 0,9453; $C_{17}H_{35}$, 176—182/0,2, 1,4463, 0,9376; $C_{17}H_{33}$, 168—175/0,2, 1,4531, 0,9447. Получены также $C_{11}H_{23}COPO(OC_4H_9)_2$ (IV), $C_{11}H_{23}$-$COPO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$ (V), а также $C_{12}H_{25}PO$-$(OC_2H_5)_2$ (VI) и $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$ (VII). I легко гидролизуются с образованием жирной к-ты и диэтилфосфита. Исследована скорость гидролиза I ($R = C_3H_7$), III, IV, V, VI и VII в смеси диоксан-вода, скорость р-ции уменьшается с увеличением R и радикала эфирной группы. Хотя легкость гидролиза допускает возможность структуры $RC(O)OP(OR)_2$, однако, мол. рефракция, данные ИК-спектров, а также полярографич. измерения указывают только на структуру I. К 0,2 моля $C_{11}H_{23}COCl$ (VIII) добавляют за 1 час 0,24 моля II в токе N_2 при $< 45°$, через 1 час выделено 26,2 *г* III. Из 0,2 моля $(C_4H_9O)_3P$ и 0,2 моля VIII при 80—90° получают 34,2 *г* IV, т. кип. 150—155°/0,14 *мм*, $n^{30}D$ 1,4432. Из 0,22 моля $[C_4H_9(C_2H_5)$-$CHCH_2O]_3P$ и 0,2 моля VIII при ~20° получают 11,2 *г* V, т. кип. 165—185°/0,1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4468. 0,3 моля $C_{12}H_{25}Cl$ и 0,315 моля II кипятят 27 час., выход VI 57%, т. кип. 137—139°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4389—1,4391. Кипятят 0,2 моля $C_{11}H_{23}COOH$ с 0,6 моля $BrCH_2CH_2OH$ в 100 *мл* толуола и 2,3 *г* конц. H_2SO_4 3,5 часа с азеотропич. отгонкой воды, выход $C_{11}H_{23}COOCH_2CH_2Br$ (IX) 85%, т. кип. 114—119°/0,5 *мм*, $n^{30}D$ 1,4564. Смесь 0,17 моля IX и 0,35 моля II кипятят 14 час. при 155°, выход VII 57%, т. кип. 162—164°/0.3 *мм*, $n^{30}D$ 1,4419. С. Иоффе

63579. **Циклические соединения фосфора. II. Реакция гликолятов с сульфохлоридом фосфора и алкоголиз полученных при этом соединений. Ямасаки, Сато** (リン異節環狀化合物の研究 . 第 2 報 . グリコラートと硫鹽化リンの反應ならびにアルコラートによる環開裂反應 . 山崎太郎, 佐藤敏郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 118—121 (японск.) Sci. Rep. Res. Insts Tohoku Univ, 1956, A8, № 1, 45—50 (англ.)

В продолжение работы (см. сообщение I РЖХим, 1957, 44615) действием моногликолята Na в спирте на $PSCl_3$ при 10° получен $\overline{OCH_2CHROP}(S)Cl$ (I) ($R = H$), выход 19%, т. кип. 78—83°/2 *мм*, $n^{16}D$ 1,5219; фенилгидразид, т. пл. 185°. Так же приготовлены другие I (даны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (т-ра), т. пл. фенилгидразида в °C): CH_3, 23, 99,5/4, 1,4995 (18), 137; CH_2OCH_3, 23, 108—111/3, 1,5078 (11,5), 104. В аналогичных условиях перемешиванием несколько часов дигликолята Na и 0,1 моля $PSCl_3$ в 45 *мл* C_6H_6 при 10° получено 5,5 *г* $(H_2COPSCl_2)_2$, т. кип. 78°/4 *мм*, $n^{14}D$ 1,4938; фенилгидразид, т. пл. 130—131°. При добавлении к р-ру 0,1 моля I в 40 *мл* C_6H_6 р-ра C_2H_5ONa (из 0,15 *г-атома* Na в 60 *мл* сп.) при 20—25° образуются $HOCH(R)$-$CH_2OPS(OC_2H_5)_2$ (II); получены (даны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *n*D (т-ра в °C), d_4 (т-ра в °C), т. кип. в °C/ *мм* ацетата II, *nD* (т-ра в °C) и d_4 (т-ра в °C) ацетатов II): H, 25, 108—109/2, 1,4695 (18), 1,1767 (18), 117/2,5, 1,4622 (20), 1,1585 (20); CH_3, 52, 119—121/4, 1,4659 (20), 1,1361 (20), 138/8, 1,4600 (23), 1,1262 (23); CH_2OCH_3, 53, 130—132/1, 1,4658 (23), 1,1557 (23), 129/2,5, 1,4638 (17), 1,1536 (17). Строение II подтверждено кинетикой этерификации II по Меншуткину. При действии спирт. C_2H_5ONa (55°, 5 мин.) на 4-метил-2-этокси-2-тион-1,3-диокса-2-фосфациклопентан (см. сообщение I) образуется II ($R = CH_3$). Л. Яновская

63580. **Изучение реакции Свартса. VII. Некоторые фторкетоны. Китано, Фукуи** (Swarts 反應に關する研究 . 第 7 報 . フルオールケトンに關する研究 . 北野尙男, 福井謙一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 395—398 (японск.)

Изучены условия образования фторацетона (I) обменной р-цией между хлорацетоном (II) и K_2F_2. В отсутствие р-рителя (80 дней, ~20° или 130°, 15 час.) и в насыщ. р-ре KF (120°) I не образуется. При добавлении (1 час.) 0,5 моля II и 2 молей KF в 170 *мл* этиленгликоля при 190° получен I с выходом 65,8%, т. кип. 73—74°, $n^{20}D$ 1,3720, d_4^{20} 1,0288; семикарбазон, т. пл. 140°; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 148°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 132°; при р-ции между II и KF в $C_6H_5NO_2$ (140°), $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ (130°), 1,4-бутандиоле (170°) или *н*-октаноле (190°) I не образуется вовсе; в тиодигликоле (180°) получено 5% I; в триметиленгликоле (180°) — 10% I; в β-этоксиэтаноле (120°) и диэтиленгликоле (180°) — 13% I; в 98%-ном глицерине (150°) — 20% I; в пропиленгликоле (180°) — 58% I. Замена KF на KHF_2 или $NaHF_2$ приводит к падению выхода I до 0; на LiF — до 0,4%, на NaF — до 4%, на $(NH)_4F_2$ — до 6,3%. Окисление I насыщ. водн. р-ром $KMnO_4$ (кипячение 5 час.) приводит к FCH_2COOH; амид, т. пл. 108°, α,γ-дифторацетон III не удалось получить обменной р-цией между α,γ-дихлорацетоном и KF. Окисление 8 *г* α,γ-дифторгидрина (получен с выходом 20% р-цией α,γ-дихлоргидрина и KF, т. кип. 59—61°/40 *мм*) $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 (25°, 20 час.) дало 2 *г* III, т. кип. 100—102°; ⁿНФГ, т. пл. 110°. Кетонное расщепление 5 *г* $FCH_2COCHFCOOC_3H_7$-*изо* кипячением 5 час. с 30 *мл* 40%-ной H_2SO_4 привело к 1,2 *г* III. Обменной р-цией между 20 *г* ω-бромацетофенона и 19 *г* KF в 62 *г* этиленгликоля (180—190°, 1 час) получен ω-фторацетофенон, выход 20%, т. кип. 99—101°/6 *мм*, т. пл. 27—28°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51332. Л. Яновская

63581. **Получение и исследование органических фтористых соединений. XX. Получение фторангидридов. Ола, Кун, Беке. XXI. Получение фторацетальдегида и алифатических фторметилкетонов. Ола, Кун** (Darstellung und Untersuchung organischer Fluorverbindungen. XX. Darstellung von Säurefluoriden. Oláh Georg, Kuhn Stefan, Beke Stefan. XXI. Darstellung von Fluoracetaldehyd und aliphatischen Fluormethylketonen. Oláh Georg, Kuhn Stefan), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 862—864; 864—865 (нем.)

XX. Описано получение RCOF (I) действием KHF_2 на карбоновые к-ты в присутствии C_6H_5COCl или на хлорангидриды к-т. К 1 молю к-ты добавляют 0,77 моля сухого KHF_2, затем добавляют 1 моль C_6H_5COCl и медленно нагревают на водяной бане, через 1 час отгоняется I. Для полученных этим методом I приводятся R, выход в процентах, т. кип. в °C: H, 35,4, —29; CH_3, 81,6, 20; C_2H_5, 81, 42—44; C_3H_7, 80, 69—70; *изо*-C_3H_7, 79,5, 61—62; C_5H_{11}, 66,5, 89—91; *изо*-C_5H_{11}, 64,5, 80—81. 1 моль хлорангидрида смешивают с 0,77 моля сухого KHF_2 и нагревают. Для полученных по этому методу I указаны R, выход в процентах, т. кип. в °C, время нагревания в часах и т-ра в °C: C_6H_{13}, 69, 38—40/15 *мм*, 1, 110; C_7H_{15}, 66, 65—67/17 *мм*, 1, 130; C_8H_{17}, 66, 78—80/14 *мм*, 2, 160—170; C_9H_{19}, 62, 95—96/15 *мм*, 2, 160—170; FCH_2, 73, 53—55, 1, 100; CF_3, 25,5, —57 до —58, 1, 100; $ClCH_2$, 60,5, 77—79, 1, 100; Cl_2CH, 56,5, 84—85, 1, 100; CCl_3, 84,5, 66—67, 1, 100; $BrCH_2$, 60, 103—105, 1, 100; JCH_2, 8,7, 38/25 *мм*, —, —; $C_6H_5CH_2$, 61, 80/13 *мм*, 1,5, 110—120; C_2H_5OCO, 63,5, 107—108, 1, 120—125.

XXI. Описано получение FCH_2CHO (I) и $RCOCH_2F$ (II), где R — алкил, действием эфир. р-ра CH_2N_2 на

RCOF с последующим добавлением безводн. HF по схеме: $RCOF + CH_2N_2 \rightarrow RCOCHN_2 + HF$; $RCOCHN_2 + HF \rightarrow II + N_2$. Приводятся для I и II (указывается R) выход в процентах, т. кип. в °C, $n^{20}D$ и т. пл. динитрофенилгидразона в °C: I, 24,5, 19—23, —, 141—143; CH_3, 84, 77—79, —, 119—120; $ClCH_2$, 31,8, 55/20 *мм*, 1,4277, 177—199; C_2H_5, 36, 111—112, 1,3578, 128—130; C_3H_7, 45, 42—45/20 *мм*, 1,4260, 134—136; C_4H_9, 32, 70/16 *мм*, 1,4029, 141—143. К 40%-ному эфир. р-ру 74 ммолей CH_2N_2 добавляют при перемешивании 102 ммоля HCOF, добавляют 1 *г* безводн. HF, через 12 час. добавляют 1,5 *г* NaF и через 24 часа выделяют I. Для получения II ($R = CH_3$) к 5%-ному эфир. р-ру 28,5 ммоля CH_2N_2 добавляют при перемешивании 48 ммолей CH_3COF и через несколько минут 0,5 *г* HF. Остальные II получают из 0,15 моля RCOF, 0,11 моля CH_2N_2 и 1 *г* безводн. HF. С. Иоффе

63582. Реакции присоединения перфторолефинов. Сообщение 5. Реакция сопряженного присоединения галоидов. Кнунянц И. Л., Первова Е. Я., Тюленева В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 7, 843—849

$CF_3CH=CH_2$ (I), $CF_2=CHF$ (II) и $CF_2=CH_2$ (III) легко присоединяют Br_2 в лед. CH_3COOH при $\sim 20°$, образуя соответствующие дибромиды (IV, V, VI). В случае II и III побочно образуются CH_3COOCF_2-CFHBr (VII) и $CH_3COOCF_2CH_2Br$ (VIII). При взаимодействии в присутствии ацетата (IX) или сульфата (X) ртути VII — VIII становятся главными продуктами р-ции. В этих условиях из I получен $CF_3CHBrCH_2OCOCH_3$ (XI). Обсуждается механизм образования VII, VIII, XI в результате сопряженного присоединения к фторолефинам. В р-р 20 *г* IX или X в 50 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении и перемешивании прибавляют по каплям 16 *г* Br_2 и одновременно пропускают I — III до обесцвечивания р-ра, фильтрат разбавляют водой и выделяют VII, VIII или XI. При пропускании III в р-р IX в лед. CH_3COOH получена с колич. выходом $CH_3COOHgCH_2COOH$, образовавшаяся в результате гидролиза $CH_3COOCF_2CH_2HgOCOCH_3$. При р-ции в абс. CH_3OH образуется $CH_3OCOCH_2HgOCOCH_3$, т. пл. 134°, превращенная в CH_3OCOCH_2HgCl, т. пл. 88°. Бромирование I и II в водн. р-ре IX приводит к $CF_3CHBrCH_2OH$ (XII) и BrFCHCOOH (XIII) соответственно. Взаимодействием XII или XI с 57%-ным р-ром NaOH при 100° синтезирована окись 1,1,1-трифторпропилена (XIV). Ниже приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20} полученных в-в: IV, 82, 114/760, 1,4300, —; V, 50, 72—73/760, 1,410, —; VI, 43, 94/760, 1,4430 (25°), —; VII, 56, 46/30, 1,3820, 1,70; VIII, 50, 41/20, 1,4030, 1,6752; XII, 62, 34/12, 126—127/760, 1,4029; α-нафтилуретан, т. пл. 87—88°; XIII, 30, 103/20, —, —; XI, 78, 149/760, 1,3980, 1,6352; XIV, 50, 37—40/760, 1,3050, 1,382. Сообщение 4 см. РЖХим, 1956, 35935. Н. Симукова

63583. Исследования в области сопряженных систем. LXXI. Димеризация фторопрена. Петров А. А., Туманова А. В., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3314—3318

Исследована димеризация фторопрена (I) при 120°. В этих условиях получается димер лебедевского типа, по-видимому, *n*-фтор-фторвинилциклогексен (II). При конденсации I с дивинилом образуется димер того же типа. Выход димеров за 1 сутки составляет 55—65% и полимеров 25—30%. При разгонке фракции димеров выход II 81,8%, т. кип. 146—148°/760 *мм*, 85—86°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4383, d_4^{20} 1,0644. Для доказательства строения II проводят окисление водно-ацетонового р-ра II $KMnO_4$ (т-ра не выше 10°) и получают β-карбоксиадипиновую к-ту. В более жестких условиях (15—20°) наблюдалось образование небольших кол-в янтарной к-ты. При дегидрировании на Pt/C при 300° получают смесь этилбензола и фторэтилбензола, которая при окислении 25%-ной HNO_3 дает смесь бензойной и фторбензойной к-т. II действием бензосульфодибромамида в CH_3OH превращен в бромэфир, который восстановлен Zn в CH_3COOH до *n*-фтор-Δ-3-тетрагидроацетофенона (III) с т. кип. 94,5—95,5°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, d_4^{20} 1,0695; семикарбазон, т. пл. 156—157° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122—124°. Литературные данные для III, т. кип. 95—95,5°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565, d_4^{20} 1,0705; семикарбазон, т. пл. 170—172°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 141—144°, что указывает на то, что III, полученный из II, не является чистым. ИК-спектры II указывают на винилциклогексеновую структуру. Совместный «димер», полученный при конденсации I с дивинилом, по-видимому, имеет шестичленное кольцо, так как способен дегидрироваться над Pt с образованием фракции, дающей при окислении HNO_3 смесь бензойной и фторбензойной к-т. Сообщение 70 см. РЖХим, 1957, 44626. С. Иоффе

63584. *м*-Трифторметиланилиновые производные нафтоловых оснований и фторзамещенные азотолы. Инукаи, Хосокава (ナフトールベース用 *m*-トリフルオルメチルアニリン誘導體およびフシ素置換ナフトールASについて．犬飼鑑，細川研三），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 441—443 (японск.)

Синтезированы 6-хлор-(I), 6-этилсульфонил-(II) и 6-метокси-3-трифторметиланилин (III). Сочетанием диазотированных I — III с азотолом А (IV) и сочетанием диазотированных I — III, *м*-трифторметил-(V), *о*-фтор-(VI) и *м*-фторанилинов (VII) с *м*-трифторметиланилидом 2-оксинафталинкарбоновой-3 к-ты (VIII) получены фторсодержащие азокрасители (ФАК); приведены кривые УФ-спектров для всех ФАК и данные испытаний светопрочности, прочности к стирке (40°), прочности к поту, щелочам и к-там ФАК из диазотированных I — IV или VIII. 63 *г* *n*-хлортолуола кипятят на солнечном свету с 49 *г* PCl_5 до прекращения выделения HCl, выделен *n*-хлортрихлорметилбензол (IX), выход 81,5%, т. кип. 135—140°/19 *мм*. 30 *г* IX нагревают при 160° с 18,5 *г* SbF_3, выделен *n*-хлортрифторметилбензол (X), выход 39,9%, т. кип. 137—141°. К 18,1 *г* X прибавляют смесь 20 *г* дымящей HNO_3 и 30 *г* конц. H_2SO_4 при 45° 2 часа, выливают в воду, выделен 3-трифторметил-6-хлорнитробензол (XI), выход 58,5%, т. кип. 99—101°/14 *мм*. 10 *г* XI в 10 *мл* спирта кипятят с $SnCl_2$, выделен I, выход 72,7%, т. кип. 86—87°/14 *мм*. 10 *г* XI и 5,8 *г* $C_2H_5SO_2Na$ в 25 *мл* CH_3OH кипятят 3 часа, получен 3-трифторметил-6-этилсульфонилнитробензол, выход 73,7%, т. пл. 116—117°; восстановлением его $SnCl_2$ получен II, выход 61,5%, т. кип. 185—187°/12 *мм*, т. пл. 41—42°. 10 *г* XI, 2 *г* NaOH и 50 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., получен 3-трифторметил-6-метоксинитробензол, выход 88,5%, т. кип. 131—132°/11 *мм*, т. пл. 45—46°, восстановлением его подобно XI получен III, выход 78,8%, т. пл. 57—58°. 18,8 *г* 2-оксинафталинкарбоновой-3 к-ты, 20,1 *г* V, 50 *мл* толуола и 8 *г* PCl_3 нагревают 2 часа при 100°, после перегонки с водяным паром в остатке VIII, выход 89,4%, т. пл. 230—231° (из толуола). Диазотирование I — III проводят при 0—5° в конц. H_2SO_4, полученные диазосоединения обычным способом сочетаются с IV или VIII. Получены (даны исходный амин, азотол, т. пл. в °C полученного ФАК, цвет ФАК): I, IV, 287—290 (разл.), красный; I, VIII, 270—275 (разл.), красный; II, IV, 276—278 (разл.), оранжевый; II, VIII, 282—283 (разл.), оранжево-желтый; III, IV, 272—274 (разл.), красный; III, VIII, 269—270 (разл.); фиолетово-красный; V, VIII, 207—208, оранжево-красный; VI, VIII, 204—206, красный; VII, VIII, 197—198, красный. Л. Яновская

63585. **Диарилбромониевые и диарилхлорониевые соли.** **Несмеянов А. Н., Круглова Н. В., Материкова Р. Б., Толстая Т. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2211—2218

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 61611, 61612) распадом борофторидов арилдиазониев (0,1—0,3 моля) в бромбензоле (0,5—1 моль) или хлорбензоле (1 моль) получены с выходами 1—2% несимметричные диарилбромониевые и -хлорониевые соли (в скобках указаны т. разл. в °С). Получены соли фенил-*n*-толилбромония: борофторид (78), йодид (81—82), двойная соль йодида с HgJ_2 (110—111), тетрафенилборат (135), хлороплатинат (152), бромид (109—110); соли фенил-*о*-толилбромония: борофторид (112—113), йодид (65—66), двойная соль йодида с HgJ_2 (92), хлороплатинат (142), бромид (83); соли фенил-2,4-ксилилбромония: борофторид (103,5—104,5), йодид (66), двойная соль йодида с HgJ_2 (100); йодид фенил-β-нафтилбромония (77); соли фенил-*n*-хлорфенилбромония: хлороплатинат (137—138), двойная соль йодида с HgJ_2 (97—98); соли фенил-*n*-карбэтоксифенилбромония: йодид (53—54), двойная соль йодида с HgJ_2 (79), тетрафенилборат (142—144), хлороплатинат (127); соли фенил-*n*-толилхлорония: двойная соль йодида с HgJ_2 (93—94), тетрафенилборат (127), хлороплатинат (139); соли фенил-*о*-толилхлорония: двойная соль йодида с HgJ_2 (64), хлороплатинат (123—124); двойная соль йодида фенил-2,4-ксилилхлорония с HgJ_2 (83). Соли фенил-*n*-хлорфенилхлорония получены разложением: 1) борофторида фенилдиазония в *n*-дихлорбензоле и 2) борофторида *n*-хлорфенилдиазония в хлорбензоле; хлороплатинат (119—120), двойная соль йодида с HgJ_2 (84). Соли фенил-*n*-карбэтоксифенилхлорония: тетрафенилборат (121—124), хлороплатинат (106,5—108), двойная соль йодида с HgJ_2 (58,5—60). Т. Толстая

63586 Д. **Изучение ненасыщенных бициклических соединений с атомом азота, принадлежащим обоим циклам.** **Хей** (Studies on unsaturated bicyclic compounds with nitrogen at the bridgehead. **Hay Allan Stuart.** Doct. diss. Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2011—2012 (англ.)

См. также: разделы *Промышленный органический синтез* **и** *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения алифатич. 63204, 63978, 63996; алициклич. 62878, 63990, 63991, 63998; ароматич. 63134, 63972, 63994, 64427, 64532, 64533, 64534—64537, 64597, 64598, 64600—64602, 64605, 65001; гетероциклич. 63143, 63998, 64529, 64606—64611; элементоорганич. 63955, 63992, 63993, 63997, 63999, 64002, 64145, 64599; **с мечеными атомами** 63012, 63017, 63969, 64599, 64816

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

63587. **Синтез D-3,4-диметилэритрита.** **Голдстейн, Смит** (Synthesis of D-3,4-di-*O*-methyl-erythritol. **Goldstein Irwin J., Smith F.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1188—1190 (англ.)

Кипячением 1,5 *г* 1,2-изопропилиден-5,6-диметил-D-глюкофуранозы с 25 *мл* 1,3%-ного р-ра HCl-газа в CH_3OH (15 час.) и затем, после нейтр-ции, кипячением (20 час.) в CH_3OH с катионообменником амберлит IR = 120 получено 0,4 *г* 5,6-диметил-D-метилглюкофуранозида (I), т. кип. 120—130°/0,001 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,4620, $[\alpha]^{23}D-3°$ (*с* 2,8; вода). Окислением 1,4 I HJO_4 получено 1,2 *г* диальдегида, $n^{24}D$ 1,4515, $[\alpha]^{25}D+16°$ (*с* 2,5; сп.), который далее восстановили $NaBH_4$ в CH_3OH. Получено 0,89 *г* 3,4-диметил-2-(α-метокси-β-оксиэтил)-D-эритрита (II), т. кип. 130—140°/0,01 *мм* (т-ра бани), $n^{25}D$ 1,4515, $[\alpha]^{24}D-4°$ (*с* 1,8; сп.); *бис-n*-нитробензоат II, т. пл. 133—134° (из ацетона-этанола), $[\alpha]^{25}D-13°$ (*с* 0,8; хлф.). Кипячением 0,4 *г* II в 50%-ном C_2H_5OH с 0,1 *мл* конц. H_2SO_4 получено 0,2336 *г* 3,4-диметил-D-эритрита (III), т. кип. 111—116°/0,6 *мм* (т-ра бани), $n^{23}D$ 1,4485, $[\alpha]^{25}D-4°$ (*с* 1,0; сп.); 1,2-*бис-n*-нитробензоат III, т. пл. 101,5° (из ацетона-этанола), $[\alpha]^{24}D-41,5°$ (*с* 1,0; хлф.). Строение III доказано поглощением 1 моля HJO_4 с выделением CH_2O. Г. Зарубинский

63588. **Исследования в ряду циклитов. XXIII. О восстановлении двух инозоз борогидридом натрия.** **Ремон** (Recherches dans la série des cyclitols. XXIII. Sur la réduction de deux inosoes par le borohydrure de sodium. **Reymond D.**), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 492—494 (франц.)

Сцилло-*мезо*-инозоза (I) (1 *г* в 10 *мл* воды) с $NaBH_4$ (0,2 *г*) дает (18 час. при 20°, подкисление, выпаривание и сушка в вакууме) 45% *мезо*-инозита и 32% сциллита, которые выделяют после обработки $(CH_3CO)_2O$ в виде гексаацетатов, т. пл. 212—214° и 288° соответственно. Из DL-*эпи-мезо*-инозозы (II) получают *эпи*-инозит, выход 90%, т. пл. 285° (омыление $Ba(OH)_2$); гексаацетат, т. пл. 185—186°. Результаты объясняются различной доступностью CO-группы действию BH_4^-: у II доступно только *Э*-положение, у I — *Э* и *П*-положение в одинаковой степени; подтверждается имеющееся в литературе указание о предпочтительном образовании при восстановлении кетонов OH-групп в *П*-положении. Часть XXII см. РЖХим, 1956, 64864. В. Зеленкова

63589. **1,5-ангидро-β-D-рибофураноза и «моноацетонангидрорибоза» Левена и Стиллера.** **Вис, Флетчер** (1,5-anhydro-β-D-ribofuranose and the «monoacetone anhydroriboses» of Levene and Stiller. **Vis Erik, Fletcher Hewitt G., Jr**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1182—1185 (англ.)

Взаимодействием D-рибозы с C_6H_5CHO в присутствии CH_2COOH-$ZnCl_2$ наряду с 2,3-бензилиден-β-D-рибофуранозой (I), 1,5′; 1′,5-диангидридом-*бис*-(2,3-бензилиден-β-D-рибофуранозы) (II) (РЖХим, 1957, 41213) получена 1,5-ангидро-2,3-бензилиден-β-D-рибофураноза (III), выделенная из смеси хроматографированием на Al_2O_3, выход 7%, т. пл. 141—146° (из C_2H_5OH-CCl_4), $[\alpha]^{20}D-56,6°$ (*с* 0,97; хлф.). Гидрированием III в CH_3OH при ~20° над Pd-черным получили 1,5-ангидро-β-D-рибофуранозу (IV), выход 84%, т. пл. 109—110° (из диоксана-изопропилового эф.), $[\alpha]^{20}D-78,8°$ (*с* 0,83; вода). Из IV получили 2,3-дибензоил IV, выход 61%, т. пл. 132—133° (из сп.), $[\alpha]^{20}D-58,9°$ (*с* 1,8; хлф.). Строение III доказано синтезом. Из I действием *n*-толуолсульфохлорида в пиридине при −70° получена 2,3-бензилиден-5-*n*-толуолсульфо-D-рибофураноза (V), выход 80%, т. пл. 93—94°, $[\alpha]^{20}D+11,2°$ (*с* 5,0; ацетон), $[\alpha]^{20}+2,06°\rightarrow4,24°$ (*с* 8,0; хлф.). В-во разлагается при ~20°. Из V действием изопропилата Na получили III, выход 77%. Из IV получена 1,5-ангидро-2,3-изопропилиден-β-D-рибофураноза (VI); полученный из II димерный ангидрид превращен в 1,5′; 1′,5-диангидрид *бис*-(2,3-изопропилиден-β-D-рибофуранозы) (VII), выход 90%, т. пл. 86—87° и 97—98° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D-49,0°$ (*с* 4,6; хлф.). VI и VII, по-видимому, идентичны в-вам, полученным Левеном (J. Biol. Chem., 1933, **102**, 187; 1936, **115**, 731). Из 2,3,5-трибензоил-D-рибофуранозы по известной методике (РЖХим, 1955, 18818) получен трибензоил-β-D-фенилрибофуранозид, выход 59%, т. пл. 132—133° (из C_2H_5OH-C_5H_{12}), $[\alpha]^{20}D-7,8°$ (*с* 0,94; ацетон), и далее β-D-фенилрибофуранозид (VIII), выход 83%, т. пл. 106—107° (из толуола), $[\alpha]^{20}D-117,2°$ (*с* 3,89; ацетон), $[\alpha]^{20}D-99,0°$ (*с* 1,77;

вода). Конфигурация $C_{(1)}$ у VIII доказана идентичностью величины вращения продуктов окисления VIII и β-D-фенилглюкопиранозида $NaJO_4$. Г. Зарубинский

63590. Новый синтез 2,4-ди-О-метил- D-глюкозы. Ван-Клив, Шефер (A new synthesis of 2,4-di-O-methyl-D-glucose. Van Cleve J. W., Schaefer W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 20, 5341—5343 (англ.)

Взаимодействием безводн. фенил-β-D-глюкопиранозида и $(C_6H_5)_3CCl$ в пиридине (95°, 4 часа) получен фенил-6-О-тритил-β-D-глюкопиранозид (I), выход 98%, аморфный, $[\alpha]^{25}D$ — 20,6° (*c* 4; ацетон). При кипячении I с избытком CH_3J при постепенном добавлении (10 час.) Ag_2O и последующем детритилировании продукта р-ции в $CHCl_3$ действием сухого HCl (газа) (0°,40 мин.) образуется фенил-2,4-ди-О-метил-β-D-глюкозид (II), выход 14,9%, т. пл. 166,5—167,5° (из бзл.), $[\alpha]^{25}D$ — 54,5° (*c* 3; ацетон). Гидролизом II в 0,5 н. H_2SO_4 (95°, 6 час.) получена 2,4-ди-О-метил-β-D-глюкоза (III), выход 82%, т. пл 128—130° (из CH_3OH + бзл.), $[\alpha]^{25}D$ + 37,5° (5 мин.) → 76,5° (*c* 1,6; вода), (РЖХим, 1955, 14056) Кипячением (1 час) III с избытком *n*-нитранилина в спирте + + 1 капля лед. CH_3COOH получен N-*n*-нитрофенил-2,2-ди-О-метил-D-глюкозиламин, выход 91%, т. пл. 250—251° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ — 252° (10 мин.) → — 268° (*c* 0,5; пиридин). Аналогично из III и *n*-броманилина образуется N-*n*-бромфенил-2,4-ди-О-метил-D-глюкозиламин, выход 90%, т. пл. 243—244° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ — 147° (*c* 0,5; пиридин). Получение подобных производных удобно для идентификации малых кол-в редуцирующих сахаров. В. Некрасов

63591. К вопросу о механизме реакции окисления углеводов трехуксуснокислым марганцем. Зонис С., Кремнев Ф. Е., Тр. Кирг. с.-х. ин-та, 1956, вып. 9, 267—275

С целью выяснения реакционной способности моноз изучена кинетика окисления $Mn(CH_3COO)_3$ в CH_3COOH при 30°, 50°, 80° *d*-глюкозы (I), *d*-галактозы (II), *d*-фруктозы (III). Найдено, что реакционная способность III > II > I. Предположено, что бо́льшая реакционная способность III объясняется наличием кетогруппы. Г. Зарубинский

63592. Превращения целлюлозы при повышенных температурах. Сообщение 3. Об образовании левоглюкозана из β-*d*-глюкозы. Голова О. П., Андриевская Е. А., Пахомов А. М., Мерлис Н. М., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 3, 389—391

Исследовался термич. распад β-глюкозы (I) как предполагаемого промежуточного продукта при образовании левоглюкозана (II) из целлюлозы (III). При пиролизе I при $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* получили 18% сухого остатка, 34% легколетучих и ~43% кристаллизующегося в-ва, из последнего после анионитной очистки на смоле ЭДЭ-10 и перекристаллизации из спирта выделен II, выход 5,6%. II идентифицирован по бензоильному производному. В аналогичных условиях выход II из III 37,5%. Предположено, что I является только побочным продуктом при терморaспаде III в вакууме. Г. Зарубинский

63593. Дисульфоны, полученные при окислении диэтилдитиоацеталей D-галактозы, D-маннозы и D-глюкозы пероксипропионовой кислотой и их превращение в альдопентозы. Хаф, Тейлор (The disulphones derived by oxidation of the diethyl dithioacetals of D-galactose, D-mannose, and D-glucose with peroxypropionic acid, and their conversion into aldopentoses. Hough L., Taylor T. J.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 970—980 (англ.)

При окислении диэтилдитиоацеталей D-галактозы (I), D-маннозы (II) и D-глюкозы (III) пероксипропионовой к-той образуются циклич. дисульфоны: D-тало-2 : 6-эпокси-1,1-ди-(этилсульфонил)-3,4,5-триоксигексан (IV) и D-манно-2; 6-эпокси-1,1-ди-(этилсульфонил)-3,4,5-триоксигексан (V), в то время как из соответствующих производных альдопентоз и L-рамнозы получаются ненасыщ. ациклич. дисульфоны (РЖХим, 1957, 4495). Окисление идет по схеме: $CH_2OH(CHOH)_4CH(SC_2H_5)_2$ I — III → → $CH_2OH(CHOH)_4CH(SO_2C_2H_5)_2$ → $[CH_2OH(CHOH_3)CH = = C(SO_2C_2H_5)_2]$ → $OCH_2(CHOH)_3CHCH(SO_2C_2H_5)_2$ IV, V.

На основании расчетов по правилу Хадсона IV и V имеют α-конфигурацию (для диэтилсульфонилметильной группы; последней приписывается экваториальное положение). К 2,9 *г* I в 20 *мл* диоксана прибавили 150% от теор. кол-ва пероксипропионовой к-ты в водн. р-ре, через 10 мин. смесь охладили льдом, р-р сконцентрировали, кристаллы высушили при 60°/0,05 *мм*, выход IV 92%, т. пл. 193—195° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +3,1° (*c* 1,88; CH_3OH), +19° (*c* 2,17; вода). Из IV получены трибензоат, т. пл. 197—198° (из CH_3OH), и триацетат (VI), т. пл. 187—188° (из сп.), $[\alpha]D$ —21,9° (*c* 3,23; хлф.). При встряхивании IV с разб. водн. NH_3 (pH 10—11, ~20°, 7 дней) образуется D-ликсоза, выход 93%. При омылении VI смесью CH_3OH и конц. р-ра NH_3, наряду с D-ликсозой, получается сироп, который при ацетилировании превратился в D-галакто-2-ацетамидо-3,4,5,6-тетра-О-ацетил-1,1-диэтилсульфонилгексан, т. пл 188—189° (из сп.). Предпочтительным является механизм, при котором гидроксильный ион атакует катионоидный $C_{(2)}$-атом пиранозного кольца с отщеплением диэтилсульфонилметана; образование 2-ацетамидопроизводного из триацетата идет с обращением конфигурации $C_{(2)}$-атома при нуклеофильной атаке NH_3, одновременно расщепляется кольцо. Аналогично при окислении II получаются с выходом 38% V, гигроскопичный сироп, $[\alpha]D$ —11,5° (*c* 8,1; CH_3OH), +6,3° (*c* 1,0; вода) и 1,1-диэтилсульфонил-D-манно-2,3,4,5,6-пентаоксигексан(VII), легко превращающийся в V. Из V получены трибензоат, т. пл. 87—91°, и при ацетилировании с $ZnCl_2$ триацетат, т. пл. 126—127°; при ацетилировании с H_2SO_4 получен D-манно-2,3,4,5,6-пентаацетил-1,1-диэтилсульфонилгексан, выход 60%, т. пл. 147—150° (из сп.). V при действии NH_3 расщепляется с образованием D-арабинозы, выход 88%, а из триацетата V, подобно тому как описано для VI, получен D-глюко-2-ацетамидо-3,4,5,6-тетраацетил-1,1-диэтилсульфонилгексан. При окислении III получен только V, выход 93%. Исследована кинетика окисления IV и VII $NaJO_4$. Дана схема окислительного расщепления. Предварительные сообщения см. РЖХим, 1955, 48991; 1956, 65030. В. Векслер

63594. Взаимодействие сахаров с сульфонилгидразидами и их характеристика. Вестфаль, Фейер, Людериц, Фромме (Die Umsetzung und Charakterisierung von Zuckern mit Sulfonylhydraziden. Westphal O., Feier H., Lüderitz O., Fromme J.), Biochem. Z., 1954, 326, № 2, 139—149 (нем.)

Некоторые ароматич. сульфонилгидразиды (СГД) взаимодействуют с моносахарами, особенно с дезоксисахарами, с образованием прекрасно кристаллизующихся сульфонилгидразонов (СГ) с почти колич. выходами. Лучшими реактивами на сахара из вновь синтезированных СГД оказались: *n*-нитробензол-СГД (I), т. пл. 150°; *n*-азобензол-СГД (II), т. пл. 154,0°; *n,n*-нитродифенил-СГД (III), т. пл. 179°. При перекристаллизации СГ сахаров из различных р-рителей, напр., CH_3CN или CH_3OH, одни и те же СГ кристаллизуются в двух различных кристаллич. формах с разными т-рами плавления. Одну форму можно перевести в другую путем перекристаллизации из соответствующего р-рителя. При помощи III в CH_3CN удалось перевести в кристаллич. гидразоны новые, до сих пор

неизвестные дезоксисахара — тивелозу (**IV**) и абеквозу (**V**), которые согласно анализу их СГ оказались изомерными метилдезоксиальдопентозами с ф-лой $C_6H_{12}O_4$. Для получения **I**, **II**, **III** соответствующий сульфохлорид (10 *г*) растворяют в 70 *мл* C_6H_6, прибавляют 50%-ный водн. р-р гидразина (~2,5 моля на 1 моль сульфохлорида). Сильно размешивают 30 мин., в некоторых случаях нагревают до 40—50°; после охлаждения до 0° осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из CH_3OH; выход 75—100%. **III** предпочтительно получать по Габриэлю (Gabriel S., Deutsch A., Ber., 1880, **13**, 386). СГ сахаров получают нагреванием (80°, 10—15 мин.) смеси 25 *мг* сахара с эквивалентным кол-вом СГД и 0,5—1 *мл* CH_3CN; через 18 час. (~20° или 0°) осадок промывают холодным CH_3CN, сушат в вакууме, выход 75—100%. *n,n*-Нитродифенил-СГ **IV**, т. пл. 143—144° (из CH_3CN), **V**, т. пл. 138—139° (из CH_3OH). Получены СГ ряда сахаров с различными СТД R = *n*-толуил (**а**), β-нафтил (**б**), *n*-нитрофенил: (**в**); $C_6H_5N_2C_6H_4$ (**г**); дифенил (**д**); нитродифенил (**е**); дигитоксозы: **б** — т. пл. 148°; **в** т. пл. 135°, **г** 161°, **д** 136°, **е** 139° (из CH_3OH); рамнозы: **а** — т. пл. 126°, **б** 166°, **в** 134°, **г** 164°, **д** 149°, **е** 123° (из CH_3OH); фукозы: **а** — т. пл. 167°, **б** 170° (из CH_3OH); ксилозы (**VI**): **а** — т. пл. 148°, **в** 154°, **г** 193° (из $C_5H_5N + CH_3OH$); рибозы: **а** — т. пл. 165°, **в** 152° (из CH_3OH); глюкозы: **а** 178°, **б** 169°, **в** 160°, **г** 191° (из $C_5H_5N + CH_3OH$); галактозы: **а** 157°, **в** 160° (из $C_5H_5N + CH_3OH$); глюкурона: **в** 151° (из $C_5H_5N + CH_3OH$). Регенерацию сахаров из их СГ можно осуществлять при помощи C_6H_5CHO (Freudenberg K., Blümmel F., Liebigs Ann. Chem., 1924, **440**, 51); но во многих случаях вместо C_6H_5CHO можно пользоваться избытком **VI**, которая образует СГ, очень труднорастворимые в CH_3OH; избыток **VI** отделяют на целлюлозной колонке. Таким путем выделены **IV** и **V** из их *n,n'*-нитродифенил-СГ. Л. Михайлова

63595. Липиды пшеничной муки. I. Характеристика галактозилглицериновых компонентов. Картер, Мак-Клур, Слайфер (Lipids of wheat flour. I. Characterization of galactosylglycerol components. Carter H. E., McCluer R. H., Slifer E. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3735—3738 (англ.)

Липиды, экстрагированные из пшеничной муки бензолом, разделяли путем распределения между *н*-гептаном и метанолом; из метанольной части горячим ацетоном извлекали липоуглеводы — фракция А, нерастворимая, и Б, растворимая в ацетоне на холоду. Щел. гидролизом с последующим удалением жирных к-т из А и Б получены β-D-галактопиранозил-1-глицерин (**I**), т. пл. 139—140° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +3,77°, и α-D-галактопиранозил-1,6-β-D-галактопиранозил-1-глицерин (**II**), т. пл. 182—184° (из водн. сп.), $[\alpha]^{27}D$ +86,4°. **I** и **II** разделены на колонке из угля-целита; выход **I** и **II** из А 10% и 90%, из Б по ~50% соответственно. Строение **I** и **II** доказано гидролизом 1 н. HCl до галактозы и глицерина, действием α-галактозидазы (**II** превращается в галактозу и **I**) и β-галактозидазы (расщепляет только **I**), а также окислением $NaJO_4$. В. Векслер

63596. Аминосахара и родственные им соединения. Часть I. Дезаминирование хлоргидрата D-глюкозамина. Бера, Фостер, Стейси (Amino-sugars and related compounds. Part I. The deamination of D-glucosamine hydrochloride. Bera B. C., Foster A. B., Stacey M.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4531—4535 (англ.)

Хлоргидрат D-глюкозамина (**I**) дезаминирован $NaNO_2$ + HCl (к-той) с контролем ионофорезом на бумаге (борный буфер, pH 10); обнаружены хитоза (**II**) и следы неидентифицированных в-в. По-видимому, **I** реагирует в форме пиранозы и NH_2-группа занимает Э-положение; дезаминирование сопровождается инверсией при $C_{(2)}$. Восстановление **II** со скелетным Ni (H_2 40 *ат*, 95—100°, 4—5 час.) или $NaBH_4$ дает кристаллич. 2,5-ангидро-D-маннит (**III**). Исследован ионофорез ряда фуранозидных производных (Foster, Chem. and Ind., 1952, 1050). Значения M_g: метил-α-(β)-D-(L)-арабофуранозиды, 0,035; метил-α-D-ксилофуранозид, 0,56; метил-β-D-ксилофуранозид, 0,33; **III**, 0,04. Очевидно в **III** все вицинальные HO-группы занимают только *транс*-положение. Окислением **III** ($NaJO_4$) получен диальдегид (**IV**), $[\alpha]D$ +30° (вода), по-видимому, имеющий строение бициклич. внутримолекулярного полуацеталя. При действии на **IV** р-ра HCl в CH_3OH образуются соединения глюкозидного, а не диметилацетального характера, что подтверждает циклич. структуру **IV**: образуется 2,6-диметокси-3,7,9-триоксабицикло-(3,3,1)-нонан, т. кип. 120—125° (баня)/ /0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4538, $[\alpha]^{20}D$ + 62,72° (*c* 1,12; CH_3OH); кислотный гидролиз регенерирует **III**. Восстановление **IV** дает ди-(2-окси-1-оксиметил)-этиловый эфир, т. кип. 190—200° (баня) / 0,01—0,05 *мм*, $n^{23}D$ 1,4425; эфир и его тетраацетат оптически не активны. Е. Алексеева

63597. Новый синтез инозаминов. Синтез L-*нео*-инозамина-1 и L-инозамина-5. Аллен (A new synthesis of inosamine. The synthesis of L-*neo*-inosamine-1 and L-inosamine-5. Allen George R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 5, 1167—1170 (англ.)

Предложен новый метод синтеза инозаминов. Аминолизом L-1,2-ангидро-3,4; 5,6-диизопропилиден-*алло*-инозита (**I**) ($NH_3 + CH_3OH$, 100°, 88 час.) получена смесь L-2,3; 4,5-диизопропилиден-*нео*-инозамина-1 (**II**) и 1,2; 3,4-диизопропилиден-L-инозамина-5 (**III**), общий выход 87%. При гидролизе смеси 0,1 н. H_2SO_4 выделили L-*нео*-инозамин-1 (**IV**), выход 30% от **I**, т. пл. 265—267° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ +8,3° (*c* 1,1; вода); гексаацетат **IV**, выход 85%, т. пл. 267,5—269,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ −5,1° (*c* 0,98; вода); N-ацетильное производное **IV**, т. пл. 266—268° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ −64,9° (*c* 1,1; вода). Ацетилированием маточного р-ра и затем снятием О-ацетильных групп NH_3 в CH_3OH получили 5-дезокси-5-ацетамидо-L-инозамин (**V**), выход 31% от **I**, т. пл. 232—234° (водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ −70,4 (*c* 2,0; вода). Из **V** гидролизом 0,1 н. H_2SO_4 получили аморфный L-инозамин-5 (**VI**), выход 77%, $[\alpha]^{25}D$ − 60,1° (*c* 0,57; вода). Из N-ацетата **IV** получено два изомерных диизопропилиденовых производных: А, выход 22%, т. пл. 201,5—203,5°, $[\alpha]^{25}D$ −76,1° (*c* 2,0; вода), и В, выход 14%, т. пл. 145—147°, $[\alpha]^{25}D$ −173° (*c* 2,1; вода). Из **V** получено одно диизопропилиденовое производное С, выход 24%, т. пл. 141—142° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ −39,3° (*c* 2,0; вода). Ацетилированием продукта аминолиза **I** получена смесь диацетатов **II** и **III**, которые разделены на Al_2O_3, затем омылены CH_3ONa. Выделены N-ацетаты **II** и **III**, один из которых идентичен в-ву А, а второй в-ву С. Так как **I** имеет структуру (1,2,3,4) (в скобках обозначены номера С-атомов, имеющих одинаковую конфигурацию), то полученные при раскрытии цикла **IV** и **VI** могут иметь конфигурации (1,3,4) с аминогруппой у $C_{(2)}$ и (2,3,4) с аминогруппой у $C_{(1)}$, причем последний может дать два изомерных диизопропилиденовых производных. Так как для **VI** получено только одно производное, то **VI** имеет конфигурацию (1,3,4) а **IV** — (2,3,4). Действием на **IV** $C_6H_5CH_2OCOCl$ получено N-ацильное производное, выход 68%, т. пл. 235—236,5° (разл.; из воды), которое легко гидролизуется с образованием, по-видимому, циклич. 1,6-карбамата **IV**, что согласуется с (2,3,4) строением **IV**. Г. Зарубинский

63598. Оценка классических исследований Хэдсона о конфигурации сахарозы. Вулфром, Шафизаде (An evaluation of Hudson's classical studies on

the configuration of sucrose. Wolfrom M. L., Shafizadeh F.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 1, 88—89 (англ.)

На основании расчетов по правилу Хэдсона с использованием современных данных об оптич. вращении глюкозидов и фруктозидов подтверждено, что в сахарозе (I) имеется α-глюкопиранозный остаток. Изосахароза содержит β-глюкопиранозный и α-фруктофуранозный остатки. Подтверждается, что расщепление I инвертазой не сопровождается вальденовским обращением. В. Векслер

63599. **Строение гемицеллюлозы туи разнолистной (*Tsuga heterophylla*). I. Определение строения и идентификация 2-(4-метил-D-глюкопирануронозил)-D-ксилозы. Даттон, Смит** (The constitution of the hemicellulose of Western Hemlock (*Tsuga heterophylla*). I. Determination of composition and identification of 2-*O*-(4-*O*-methyl-D-glucopyranosiduronic acid)-D-xylose. Dutton G. G. S., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2505—2507 (англ.)

Щел. экстракцией опилок из туи разнолистной получена гемицеллюлоза, $[\alpha]^{22}D$ —36,9° (*c* 1,8; вода). При гидролизе ее 1 н. H_2SO_4 получено 37% ксилозы, 8% арабинозы, 42% маннозы, 14% глюкозы и галактозы; на колонке выделена также альдобиуроновая к-та — 2-(4-метил-α-D-глюкопирануронозил)-D-ксилоза (I), стекловидное в-во, выход 1,096 *г* из 10 *г* гемицеллюлозы. Строение I доказано расщеплением HCl-CH_3OH с образованием α-метилглюкозида 4-метил-D-глюкопирануроновой к-ты, идентифицированной в виде амида, и D-ксилозы. Из I получен путем метилирования и восстановления 2-(2,3,4,6-тетраметилглюкопиранозил)-3,4-диметил-D-метилксилопиранозид, т. кип. 150—170°/0,005 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{24}D$ +76° (*c* 4,7; CH_3OH). При гидролизе последнего получены 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза и 3,4-диметил-D-ксилоза. В. Векслер

63600. **Восстановление продуктов периодатного окисления углеводов. II. Новый метод определения концевых групп в амилопектине. Гамильтон, Смит** (Reduction of the products of periodate oxidation of carbohydrates. II. A new method for the end-group assay of amylopectin. Hamilton J. K., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5907—5909 (англ.)

Сухой, обезжиренный крахмал восковидной кукурузы длительно (~48 дней) окисляют 0,4 *M* $NaJO_4$ (2—4°), полиальдегид отделяют центрифугированием, восстанавливают $NaBH_4$. Гидролиз полученного полиалкоголя (HCl-к-та; pH 1; кипячение 10 час.) дает смесь глицерина (I), эритрита (II), гликолевого альдегида и небольшого кол-ва глюкозы (III), которые разделены хроматографией на бумаге (*н*-бутанол-этанол-вода, 4 : 1 : 5; 36 час.). I образуется из концевых невосстанавливающих структурных единиц амилопектина (АП), а II — из глюкозных единиц АП, находящихся внутри цепи; III, возможно, образуется из таких структурных единиц АП, которые отличаются от остальных характером связи с главной цепью. Кол-ва I и II определялись окислением $NaJO_4$ последующим определением CH_2O с хромотроповой к-той, мол. соотношение I : II = 15. Вычисленное по этому методу отношение числа неконцевых структурных единиц (НК) к числу концевых (К), не восстанавливающих, найдено равным 16, что близко совпадает с величинами, полученными путем метилирования и периодатного окисления (НК : К = 19-20). Метод распространен на декстрин, полученный β-амилолизом АП. Степень амилолиза контролировалась путем спектрофотометрич. определения образующейся мальтозы. Средняя длина цепи молекулы декстрина 6 единиц, мол. соотношение I : II = 1 : 4; НК : К = 10-12. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54533. (см. также J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4691; 1952, 74, 4970). Е. Алексеева

63601. **Новый вид кристаллического глюкофлактана — ликоризин. Мидзуно** (新結晶性グルコフラクタン《リコリシン》について. 水野卓), 科學» Кагаку, 1956, 26, № 12, 633—634 (японск.)

Краткий обзор свойств и доказательств строения ликоризина — нового глюкофлактана из коры ствола хиган-бана (*Lycoris radiata*). Библ. 13 назв. Л. Яновская

63602. **О составных частях цикория. V. О гидролитическом расщеплении инулина до низших полисахаридов и о содержании в нем глюкозы. Хольцер, Витман-Цинке, Цинке** (Über den hydrolytischen Abbau von Inulin zu niedrigeren Polysacchariden und zur Frage des Glukosegehaltes desselben. V. Mitt.: Über Inhaltsstoffe der Zichorie. Holzer K., Wittmann-Zinke H., Zinke A.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1, 11—24 (нем.)

В инулине из цикория I) содержится глюкоза (II), 1 остаток на 36 остатков фруктозы (III). Наличие II доказано хроматографически в продукте частичного гидролиза I (IV) (2%) и в маточном р-ре (2,8%). В условиях гидролиза I эпимеризация III не происходит, хотя не исключено, что II может образоваться из III «в момент выделения» при разрыве 1,2-связей фруктофуранозных остатков. Выход IV при гидролизе I (100 *г* I, 400 *мл* воды, 80 *мл* 0,01 н. HCl, 87°, 15 мин.) 50%, $[\alpha]^{22}D$ —39,2° (*c* 4,75; вода). Мол. вес. IV колеблется от 765 до 1009, у отдельных фракций при фракционированном осаждении спиртом — от 936 до 1475 (криоскопически в водн. р-ре), вычисленный из мол. веса продуктов ацетилирования и метилирования — 3000 и 3150 соответственно. IV не содержит низших полисахаридов (хроматографически) и представляет собой полимер — гомологич. ряд высших продуктов расщепления I. Из 10%-ного водн. р-ра за 8 дней выделяются: IV на 28%, I на 93%, возможно, благодаря переходу из аморфной в кристаллич. форму. Получены триацетат IV, выход 95,6%, т. пл. 80—95°, $[\alpha]^{23}D$ —31° (*c* 5; хлф.), и триметильное производное, выход 90% (не полностью метилированного в-ва, из 3 *г* которого при полном метилировании получают 2,8 *г* продукта), т. пл. 132—146°, $[\alpha]^{20}D$ —53° (*c* 0,95; хлф.). Из последнего после гидролиза выделены на колонке из силикагеля 3,4-ди-, 3,4,6-три-, 1,3,4,6-тетраметилфруктоза и 2,4,6-триметилглюкоза (определена по Вильштеттеру — Шуделю) в отношении 64,7 : 450,6 : 54,6 : 32,3. Повышенное содержание II (5,3%) объясняется частичной эпимеризацией 3,4,5-триметилфруктозы (в отдельном опыте с 2 н. HCl протекает на 13%). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 51361. В. Зеленкова

63603. **Строение ксилана из норвежской ели. Аспинал, Картер** (The constitution of a xylan from norway spruce (*Picea excelsa*). Aspinall G. O., Carter Mary E.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3744—3748 (англ.)

Фракционированием гемицеллюлозы норвежской ели получено два обогащенных ксиланом (I) компонента. Один из них был подвергнут исчерпывающему метилированию и последующему гидролизу, причем выделены 2,3,4-тримети-2,3-димети-3-метил-D-ксилоза, а также 3-метил-2-(2,3,4-триметил-D-глюкуронозил)-D-ксилоза в мол. соотношениях 1 : 69 : 8 : 21. Мол. в. метилированного I, определенный методом изотермич. дистилляции, равен 1700 ± 500, степень полимеризации ~ 101. Предположено, что I представляет собой прямую цепь из 80—85 остатков D-ксилозы (II), связанных в положении 1 : 4, причем каждый 5-й остаток II связан в положении 2 → 1 с остатком 4-метилглюкуроновой к-ты. Е. Алексеева

63604. **Формазаны из полисахаридов, окисленных озоном. Мештер, Майор** (Formazans from ozone-

oxidized polysaccharides. **Mester L., Major A.**), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 469 (англ.)

Действием фенилгидразина на целлюлозу или крахмал после окисления их озоном (1% озона в O_2, 18 час., ~20°) получили фенилгидразон и далее при —5° из него р-цией с р-ром диазотированного анилина в пиридине-этаноле получен формазан. Предложено, что формазановые группы занимают места первичных OH-групп, так как окисленный ксилан не образует формазана. Г. Зарубинский

63605. Исследование в области углеводов. Часть VI. Состав слизи из семян *Mimosa pudica*. Халйаркар, Ингл, Бхиде (Studies in carbohydrates. Part VI. Composition of the mucilage from seeds of *Mimosa pudica*. **Hulyalkar R. K., Ingle T. R., Bhide B. V.**), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 864—866 (англ.)

Кислотный гидролиз слизи (С), извлеченной из семян *Mimosa pudica*, показал, что она состоит главным образом из D-ксилозы и D-глюкуроновой к-ты в молекулярном соотношении 5 : 1. При окислении С на 1 *экв* С выделяется 2 моля HCOOH и расходуется 5 молей $NaJO_4$, что указывает на разветвленную структуру. Часть V см. РЖХим, 1957, 51359. Л. Михайлова

63606. Камеди, содержащиеся в ладане. Эль Хадем, Мегахед (The gum component of olibanum. **El-Khadem H., Megahed M. M.**), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3953—3958 (англ.)

Ладан из *Boswellia carteri* (Вост. Африка) извлечен эфиром, остаток (26%) растворен в воде; трехкратным переосаждением спиртом получен полисахарид I (**I**), из последнего маточного р-ра ацетоном осажден полисахарид II (**II**). После очистки диализом **I** плохо растворим в воде, $[\alpha]^{20}D$ —14,7° (*c* 1,09; пиридин-вода, 1 : 3), мол. в. 4400, при гидролизе дает галактозу (**III**) и арабинозу (1 : 1). **II** хорошо растворим в воде, $[\alpha]^{20}D$ —9,2° (*c* 1,1; вода), мол. в. 5500, при гидролизе дает **III** и галактуроновую к-ту (2 : 1). В. Некрасов

63607. Успехи химии душистых веществ. Белов В. Н., Даев Н. А., Скворцова Н. И., Смольянинова Е. К., Успехи химии, 1957, **26**, № 1, 96—134

Обзор литературы, опубликованной в 1950—1955 гг., по синтезу и изомерии ирона, выяснению состава серой амбры и синтезу в-в, обладающих ее запахом, синтезу макроциклич. лактонов и кетонов, искусств. мускусов, аналогов некоторых терпеновых соединений и других душистых в-в. Библ. 217 назв. С. Кустова

63608. Новый терпен — минтоглиоксаль. Томинага (新テルペン化合物（シントグリオキサール）に就いと・富永一郎）, 香料, Корё, 1956, № 43, 20—25 (японск.)

Подробный обзор по минтоглиоксалю — новому терпену. Нахождение в природе, свойства, доказательство строения. Л. Яновская

63609. Превращение туйевой кислоты в соответствующий ей спирт и альдегид. Эрдтман, Топлисс (Umwandlung der Thujasäure in den zugehörigen Alkohol und Aldehyd. **Erdtman Holger, Topliss John G.**), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1-3, 155—157 (нем.)

Метиловый эфир туйевой к-ты (**I**) восстановлен $LiAlH_4$ до 1-оксиметил-5,5-диметилциклогептатриена-1,3,6-(**II**), окисленного посредством CrO_3 в 5-5-диметилциклогептатриен-1,3,6-альдегид-1 (**III**). Р-р 15 *г* **I** в 50 *мл* эфира добавляют за 30 мин. к смеси 4,8 *г* $LiAlH_4$ и 200 *мл* эфира, кипятят 1 час и выделяют **II**, выход 82%, т. кип. 116—118°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5180; α-нафтилуретан **II**, т. пл. 92—93° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат **II**, т. пл. 79,5—80,5° (из сп.). К комплексу CrO_3 — пиридин (17,4 *г* CrO_3 и 150 *мл* пиридина) добавляют р-р 8,7 *г* **II** в 100 *мл* пиридина, смесь выдерживают 2 часа при 20°, продукт р-ции (6,25 *г*) кипятят 1 час с 6 *г* реактива Т Жирара, 80 *мл* спирта и 10 *мл* лед. CH_3COOH, нейтрализуют, экстрагируют, эфиром, водн. слой подкисляют, нагревают 5 мин. на водяной бане и эфиром извлекают **III**, выход 29%, т. кип. 100—105°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5370; семикарбазон **III**, т. пл. 213—215° (разл., из сп.); оксим **III**, т. пл. 89—89,5° (из сп.). Приведены данные об УФ-спектрах **II** и **III**. Л. Бергельсон

63610. Реакция β-пинена с диенофилами. Арнолд, Шоуэлл (Reaktion of β-pinene with dienophiles. **Arnold Richard T., Showell John S.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 419—422 (англ.)

При нагревании β-пинена (**I**) с малеиновым ангидридом (**II**), диметиловым эфиром малеиновой к-ты (**III**) (или диметиловым эфиром фумаровой к-ты (**IV**)) и метиленмалоновой к-той (**V**) образуются соответственно 10-пинен-2-илянтарный ангидрид (**VI**), диметиловый эфир (**VII**) 10-пинен-2-илянтарной к-ты (**VIIa**) и диэтиловый эфир нопилмалоновой к-ты (**VIII**). Р-ция **I** с **II**, **III** и **IV** приводит к смесям двух диастереоизомеров с преобладающим содержанием одного из компонентов (75%, 66% и 85% соответственно, судя по значениям $[\alpha]D$). Эти данные находится в согласии с предположением об одностадийном механизме р-ции (см. Arnold R. T., Dowdall J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2590). Строение **VIII** подтверждено встречным синтезом из тозилата нопинола (**IX**) и малонового эфира (**X**). К кипящему р-ру 150 *г* **II** в 700 *мл* ксилола добавляют 217 *г* **I**, смесь кипятят 20 час. и выделяют **VI**, выход 31%, т. пл. 92,5—93,5, $[\alpha]^{26}D$ —88,4°. Гидролизом **VI** и последующей этерификацией CH_2N_2 получают **VII**, т. кип. 110/0,07 *мм*, $n^{26}D$ 1,4778, $[\alpha]^{26}D$ —6,12°. 11,7 *г* **VI** гидрируют в диоксане с PtO_2 (3 *ат*) до 10-пинанилянтарного ангидрида (**XI**), выход 65%, т. пл. 92—93° (из гексана). Гидролизом 23,4 *г* **VI** (кипятят 20 мин. с CH_3COOH, добавляют воду, кипятят 40 мин.) получают **VIIa**, выход 79%, т. пл. 137—145° (разл. с образованием **VI**). Этерификация **VIIa** CH_2N_2 приводит к **VII**, выход 71%, т. кип. 160°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4770, $[\alpha]^{26}D$ +9,88°. Гидролиз **XI** водн. CH_3COOH приводит к 10-пинанилянтарной к-те (**XII**), т. пл. 163—164° (разл.). 16 *г* **VII** гидрируют в диоксане с PtO_2 до диметилового эфира **XII**, выход 90%, т. кип. 160°/0,2 *мм*, $[\alpha]^{26}D$ +11,94. Р-р 40,8 *г* **I** и 43,2 *г* **III** в 150 *мл* ксилола кипятят 90 час. Разгонкой выделяют непрореагировавший **III** (22,1 *г*) и **VII**, выход 13 *г*, т. кип. 130°/0,7 *мм*, $n^{26}D$ 1,4758, $[\alpha]^{26}D$ —11,83°. Аналогично из 40,8 *г* **I** и 43,2 *г* **IV** получают 22 *г* **VII**, $[\alpha]^{26}D$ —0,95°. Р-р 8,3 *г* **I** и 10,3 *г* **V** в 200 *мл* ксилола кипятят 111 час. в атмосфере N_2. Разгонкой выделяют **VIII**, выход 51%, т. кип. 128°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4668, $[\alpha]^{26}D$ —20,52°. К кипящему р-ру Na-малонового эфира (из 24 *г* **X** и 5,6 *г* Na) в абс. спирте добавляют за 1 час 41,8 *г* **IX** в 100 *мл* абс. спирта, смесь кипятят 48 час., после обычной обработки получают **VIII**, выход 28%. Л. Бергельсон

63611. Пространственно-избирательное восстановление кетонов ряда камфоры посредством алюмогидрида лития. Бекман, Мецгер (Über sterisch selektive Reduktion von Ketonen der Campherreihe mit Lithiumaluminiumhydrid. **Beckmann Siegfried, Mezger Rolf**), Chem. Ber., 1956, 89, № 12, 2738—2742 (нем.)

При восстановлении посредством $LiAlH_4$ кетоны ряда камфоры дают, как правило, *эндо*-формы соответствующих спиртов. Однако при наличии 7-CH_3-группы, занимающей *цис*-положение по отношению к CO-группе, образуются в основном экзоспирты. Так норкамфора (**I**) с $LiAlH_4$ дает α-норборнеол (**II**), 1-метилноркамфора (**III**) переходит в β-1-метилнорборнеол (**IV**) 3,3-диметилноркамфора (**V**) восстанавливается до эндокамфенилола II (**VI**), α-сантенон (**VII**) (в котором 7-CH_3-группа и CO-группа *транс*-ориентированы) дает

эндо-α-сантеноновый спирт (VIII), а фенхон (IX) дает α-фенхол (X). В то же время апокамфора (XI) и *изо*-апосантенон (XII) (*цис*-ориентация 7 CH_3) дают с $LiAlH_4$ соответственно 7,7-диметилнорборнеол-(экзо) (*апо*-изоборнеол) (XIII) и 7-*цис*-метилнорборнеол-(экзо) (*изо*-апосантенол) (XIV). Стереоселективность указанных р-ций авторы объясняют приближением аниона AlH_4^- к CO-группе с наименее затрудненной стороны. Эфирный р-р 2-метилнорборнеола (в виде одного из индивидуальных стереоизомеров или их смеси) добавляют при 90° к р-ру 27,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 68 *г* конц. H_2SO_4 и 460 *мл* воды; смесь нагревают 7 час. на водяной бане, подвергают перегонке с паром, из дистиллята эфиром извлекают III; семикарбазон, т. пл. 209° (из водн. сп.). Чистый III получают гидролизом семикарбазона действием $(COOH)_2$. К эфирному р-ру 0,05 моля $LiAlH_4$ добавляют при охлаждении 0,1 моля кетона, перемешивают 2 часа при охлаждении, разлагают водой, нейтрализуют разб. H_2SO_4, из эфирного слоя выделяют спирты. Этим путем получены следующие бициклич. спирты (указаны исходный кетон, полученный спирт, выход в %, т. пл. спирта и т. пл. кислого фталата в °С): **I, II**, 94, 152, 110; **III, IV**, 93, 103, 122; **V, VI**, 92, 76, 156; **VII, VIII**, 90, 112, 132; **IX, X**, 90, 39, 169; **XI, XIII**, 91, 143, 174; **XII, XIV**, 67, 85, 165.

Л. Бергельсон

63612. Стереоизомеры 2-оксикамфанкарбоновой-4 кислоты. Тамминен (The stereoisomers of 2-hydroxycamphane-4-carboxylic acid. Tamminen Veikko), Suomen kem., 1956, **29**, № 11, B210—B211 (англ.)

Синтезированы оба стереоизомера (**Ia** и **Iб**) 2-оксикамфанкарбоновой-4 к-ты. **Ia** (*dl*-форма), т. пл. 234—235, получен, исходя из синтетич. камфоры; при окислении **Ia** CrO_3 в пиридине образуется камфоркарбоновая-4 к-та (**II**). Восстановлением **II** Na в спирте получен **Iб** (*dl*-форма), т. пл. 229—230°, при окислении снова дающий **II**. Показано, что к-та, принимавшаяся ранее за стереоизомер 2-оксикамфанкарбоновой к-ты, в действительности является *dl*-камфенгидраткарбоновой-4 к-той (**III**), т. пл. 216—217°, не окисляющейся в **II**. Окисление **III** смесью дымящей и конц. HNO_3 (3 : 7) приводит не к **II**, а к легко омыляемым нитратам. Показано также, что 2-хлоркамфанкарбоновая-4 к-та идентична с синтезированной ранее (Houben J., Pfankuch E., Ann., 1931, **489**, 193) *dl*-камфенхлоргидраткарбоновой-4 к-той, т. пл. 158—159°.

Л. Хейфиц

63613. Дисоксилонен. Хелльер, Мак-Керн (Dysoxylonene. Hellyer R. O., McKern H. H. G.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 4, 547 (англ.)

Из эфирного масла *Dysoxylon fraseranum* Benth. выделен через дигидрохлорид (т. пл. 105—106°) *dl*-«дизоксилонен» (Penfold, J. Proc. Roy. Soc. N. S. W., 1927, **61**, 337), т. кип. 135—136°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5069, d_{15}^{15} 0,9247, оказавшийся идентичным по ИК-спектру *dl*-кадинену.

В. Черкаев

63614. Структура кузола. Дхингра, Дхингра, Бхаттачария (Structure of khusol. Dhingra S. N., Dhingra D. R., Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 10, 350—352 (англ.)

Из масла корней ветиверии кристаллизацией выделена смесь сесквитерпеновых спиртов, названная «кузол» (I) и состоящая из Δ^6-1,6-диметил-4-изопропенил-октагидронафталина и Δ^6-1,6-диметил-4-изопропилиден-октагидронафталина с преобладанием первого. Выход **I** 0,127%, т. пл. 101—102° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ —137,6° (*c* 4,682; сп.); ацетат, т. кип. 180—190°/2 *мм* (т-ра бани), $n^{29}D$ 1,5030. При окислении **I** H_2CrO_4 образуется неустойчивый α,β-ненасыщ. альдегид, т. кип. 115—116°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 178—179° (из сп.). При дегидрировании **I** с S и Se получают кадален, а при озонолизе — CH_2O, оксиацетон и нелетучий продукт, содержащий CHO- и $COCH_3$-группы и не являющийся β-дикарбонильным соединением.

В. Черкаев

63615. Синтез изомера дигидросантонина. Чакрабарти, Датт, Датта (Synthesis of a dihydrosantonin isomer. Chakrabarti J. K., Dutt P., Dutta P. C.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4978—4980 (англ.)

Описан синтез сантонина D (I) и его 1,2-дигидропроизводного (II) из 2,3,4,5,6,10-гексагидро-1,10-диметил-2-кетонафталина (III). Конденсацией **III** с этиловым эфиром метилмалоновой к-ты (IV) получают диэтиловый эфир (V) α-метил-α-(1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10-диметил-7-кетонафтил)-малоновой к-ты (VI), переходящей при омылении и декарбоксилировании в смесь изомерных α-(1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10-диметил-7-кетонафтил-2)-пропионовых к-т (**VIIa** и **б**). Енолацетат метилового эфира **VII** (**VIII**) при окислении мононадфталевой к-той дает метиловый эфир α-(1,2,3,4,5,6,7,10-октагидро-8,10-диметил-1-окси-7-кетонафтил-2)-пропионовой к-ты, образующий при щел. гидролизе и подкислении **II**. 6-Бромпроизводное **II** (**IX**) при дегидробромировании с коллидином переходит в **I**. Конденсацией 2-метилциклогексанона (X) с $CH_2ClCH_2COC_2H_5$ (XI) получен 2,3,4,5,6,7,8,10-октагидро-1,10-диметил-2-кетонафталин (XII). Ангулярная CH_3-группа в 10-метилокталинах типа **XII** экваториальна. Принимая во внимание правило диаксиального раскрытия окисного кольца, авторы считают, что лактонное кольцо в **I** и **II** *цис*-ориентировано. Смесь 28 *г* **X** и 11,2 *г* $NaNH_2$ в 300 *мл* эфира кипятят 2 часа, 50% эфира отгоняют, добавляют 31,25 *г* **XI** (охлаждение 2 часа), упаривают и выдерживают смесь 12 час. Продукт р-ции (22,5 *г*, т. кип. 110—140°/3 *мм*) кипятят 10 час. с 22,5 *г* KOH в 450 *мл* CH_3OH (атмосфера N_2). После обработки выделяют **XII**, выход 17 *г*, т. кип. 110—120°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 197—198°. К р-ру 2,1 *г* K в 108 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляют при охлаждении 48 *г* **IV** и через 30 мин.— 24 *г* **III**, смесь кипятят 8 час. в атмосфере N_2, разгонкой продукта р-ции получают **V**, выход 10,6 *г*, т. кип. 180—185°/0,4 *мм*; ДНФГ, т. пл. 102—104°. Наряду с ДНФГ **V** выделяют немного ДНФГ **VIIa** и **VIIб**, т. пл. 196—197° (из этилацетата). Щел. гидролизом **V** (KOH в водн. CH_3OH, кипячение 6 час., атмосфера N_2) получают **VI**, т. пл. 191—192° (из этилацетата), образующую (22 *г*) при декарбоксилировании **VIIa**, выход 1,2 *г*, т. пл. 133—134°, и **VIIб**, выход 0,1 *г*, т. пл. 144° (из этилацетата, содержащего несколько капель петр. эф.). ДНФГ метилового эфира **VIIa**, т. пл. 169—170° (из этилацетата). ДНФГ метилового эфира **VIIб**, т. пл. 163—164° (из этилацетата). Смесь 2 *г* метилового эфира **VIIa**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* CH_3COCl кипятят 5 час. в атмосфере N_2. Получают **VIII**, выход 1,8 *г*, т. кип. 155°/0,2 *мм*. Р-р 1,5 *г* **VIII** в 5 *мл* эфира добавляют при 0° к 0,813 н. эфирн. р-ру мононадфталевой к-ты, смесь выдерживают 48 час. при 0°, продукт (~1 *г*) кипятят (30 мин., атмосфера N_2), с 0,8 *г* K_2CO_3, 40 *мл* CH_3OH и 8 *мл* воды, добавляют 1 *мл* CH_3COOH, отгоняют CH_3OH в вакууме и выделяют 0,5 *г* **II**, выход 0,22 *г*, т. пл. 135—136° (из этилацетата). Бромированием 0,5 *г* **II** в среде лед. CH_3COOH-эфир получают **IX**, т. пл. 175° (разл., из CH_3OH). Смесь 0,4 *г* **IX** и 1,5 *мл* коллидина кипятят 30 мин. в атмосфере N_2 и выливают в охлажд. разб. H_2SO_4, эфиром извлекают **I**, т. пл. 189° (из CH_3OH). Приведены данные об УФ-спектрах **I, II** и **XII**.

Л. Бергельсон

63616. Синтез 4,4,9-триметил-*транс*-декалона-8. Элад, Зондхеймер (The synthesis of 4,4,9-trimethyl-*trans*-decal-8-one. Elad D., Sondheimer F.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5**, № 4, 269—270 (англ.)

Исходя из 9-метил-Δ^4-окталиндиона-3,8 (I) получен 4,4,9-триметил-*транс*-декалон-8 (II), промежуточный продукт для синтеза полициклич. терпенов ряда маноола, филлокладена и оноцерина. Восстановлением $LiAlH_4$ и последующим окислением посредством MnO_2 в среде $CHCl_3$ при 20° II превращают в 9-метил-Δ^4-окталол-8-он-3, т. пл. 57—59°, в котором OH-группа, вероятно, занимает экваториальное положение. Попытки метилирования II были безуспешны, однако бензоат II (т. пл. 96—97°) при метилировании с CH_3J в среде *трет*-C_4H_9OH в присутствии *трет*-C_4H_9OK при 20° дал бензоат 4,4,9-триметил-Δ^{10}-окталол-8-она-3 (III), т. пл. 86—87°. Строение III подтверждено отсутствием полосы α,β-непредельных кетонов (1666 *см*$^{-1}$) в ИК-спектре. При восстановлении по Кижнеру — Хуан — Минлону III превращается в 4,4,9-триметил-Δ^{10}-окталол, т. пл. 120—121°, образующий при каталитич. гидрировании с Pt в среде CH_3COOH 4,4,9-триметил-*транс*-декалол-8 (IV), т. пл. 72—74°. Авторы считают, что гидрирование III должно привести к продукту с *транс*-сочленением колец, так как β-область III стерически затруднена. Окисление IV посредством CrO_3 в CH_3COOH приводит к I, т. пл. 38—40°.

Л. Бергельсон

63617. Промежуточные продукты в фриделен-олеаненовой перегруппировке. Кортни, Гаскойн, Шумер (An intermediate in the friedeleneoleanene rearrangement. Courtney J. L., Gascoigne R. M., Szumer A. Z.), Chemistry and Industry, 1956, № 49, 1479—1480 (англ.)

Показано, что при перегруппировке Δ^3-фриделена (I) в равновесную смесь $\Delta^{13(18)}$-олеанена и 18α-Δ^{12}-олеанена (II) промежуточным продуктом является $\Delta^{5(10)}$-алнузен (III), т. пл. 226—227°, $[\alpha]D$ —42°, получающийся, если в р-р I в кипящей лед. CH_3COOH пропустить (1 час) ток HCl. При кипячении III с CH_3COOH и HCl образуется смесь I и II, т. пл. 186—187°, $[\alpha]D$ —15°. Обсуждено пространственное строение заместителей при $C_{(5)}$, $C_{(9)}$ и $C_{(14)}$ в I. При кипячении (7 час.) I или III в лед. CH_3COOH с HCl образуется Δ^{12}-олеанен, т. пл. 160—161°, $[\alpha]D$ +96°. Этим превращением показано, что конфигурации при $C_{(18)}$ в фриделене и олеанане идентичны, и что кольца *D*/*E* соединены в *цис*-положении. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$.

С. Ананченко

63618. Баррингтогенол и баррингтогеновая кислота, два новых тритерпеноидных сапогенина. Анантараман, Пиллай (Barringtogenol and barringtogenic acid, two new triterpenoid sapogenins. Anantaraman R., Pillai Madhavan K. S.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4369—4373 (англ.)

Из спелых плодов дерева *Barringtonia racemosa* Roxb. выделены Δ^{12}-олеанентетрол-2,3,23,28 (I) и Δ^{12}-олеанендиол-2,3-диовая-23,28 к-та (II), названные авторами соответственно баррингтогенолом и баррингтогеновой к-той. I оказался идентичным с в-вом, полученным восстановлением арджуноловой к-ты (IIa) посредством $LiAlH_4$ (РЖХим, 1955, 37392). I и II не гидрируются с Pt и не реагируют с OsO_4, но дают положительную р-цию с $C(NO_2)_4$ и окисляются надкислотами. При бромировании II образует бромлактон (III), а при обработке HBr и CH_3COOH — лактон-триацетат (IV). Восстановление диметилового эфира II $LiAlH_4$ приводит к I, а окисление I или II CrO_3 и последующая этерификация — к диметиловому эфиру бисдегидробаррингтогеновой к-ты (V). Тетраацетат I и тетрабензоат I не омыляются спирт. K_2CO_3. I и II окисляются HJO_4 или $(CH_3COO)_4Pb$. Наличие α-гликольной группировки в I подтверждено также образованием ацетонида и выделением CH_2O при нагревании I с Cu-катализатором при 270—290°. 4,5 *кг* измельченных сухих спелых плодов *B. racemosa* Roxb. экстрагируют последовательно 95%-ным и 70%-ным спиртом, объединенный экстракт упаривают, остаток растворяют в 90%-ном спирте и эфиром осаждают смесь сапонинов (600 *г*), разб. р-р которой (1 : 6000) вызывает за 12 мин. 100%-ную смертность рыб *Lebistis reticulata*. Гидролизом сапонинов (50%-ный сп., содержащий 7% H_2SO_4, кипячение 36 час.) получают 195 *г* смеси сапогенинов, которую экстрагируют (порциями по 50 *г*) последовательно CCl_4 и смесью CCl_4-C_6H_6 (по 60 час. в аппарате Сокслета). Извлеченные продукты обрабатывают раздельно 10%-ным водн. Na_2CO_3 (100°, 30 мин.), фильтруют и подкисляют, из второго экстракта при подкислении выпадает II, выход 12,5 *г*, т. пл. 332—334° (разл., очищают переосаждением эфиром из спирта и кристаллизацией из CH_3OH и пиридина), $[\alpha]D$ +72° (*с* 1,12; CH_3OH); диацетат, т. пл. 334—336° (разл., из ацетона), $[\alpha]D$ +45° (*с* 0,86; CH_3OH), дибензоат, т. пл. 343—344° (из ацетона-CH_3OH и пиридина), $[\alpha]D$ +20° (*с* 1,53; CH_3OH); диметиловый эфир (VI), т. пл. 253—254°, $[\alpha]D$ +63° (*с* 1,12; CH_3OH); диацетат VI, т. пл. 239—240° (из сп. и ацетона-CH_3OH), $[\alpha]D$ +32° (*с* 0,69; CH_3OH). Объединенный остаток, полученный после отделения II, кипятят 4 часа с 80%-ным спиртом, извлеченный продукт очищают хроматографированием (в бзл.) на Al_2O_3. Петр. эфиром и смесью петр. эфира с C_6H_6 вымывают I, выход 23 *г*, т. пл. 290—291° (из ацетона), $[\alpha]D$ +18° (*с* 1,22; пиридин); тетраацетат, т. пл. 269—270° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]D$ +15° (*с* 2,06; пиридин); тетрабензоат, т. пл. 236—238° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]D$ +10° (*с* 0,86; пиридин); ацетонид I (эфир, ацетон, в присутствии конц. H_2SO_4), т. пл. 150—154° (разл.), $[\alpha]D$ +20° (*с* 1,2; пиридин). К охлажд. р-ру 2,3 *г* II в лед. CH_3COOH добавляют р-р 1,5 *г* CrO_3 в водн. CH_3COOH, смесь выдерживают 20 час при 20°. Этерификацией продукта р-ции получают V, выход 1 *г*, т. пл. 218—220° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +38° (*с* 0,81; CH_3OH); диоксим, т. пл. 288—290° (из ацетона), $[\alpha]D$ +46° (*с* 1,02; CH_3OH). Аналогично 2,1 *г* I дают 0,52 *г* V. 0,5 *г* II и 7 *мл* HBr-CH_3COOH (1 : 1) выдерживают 48 час. выделяют IV, выход 0,3 *г*, т. пл. 226° (разл.), $[\alpha]D$ +132° (*с* 0,83; CH_3OH); 5%-ный р-р Br_2 в 25 *мл* CH_3COOH добавляют к р-ру 1,5 *г* II и 4 *г* CH_3COONa в 30 *мл* 90%-ной CH_3COOH, через 1 час, обычной обработкой выделяют III, выход 1,1 *г*, т. пл. 239—240° (разл.), $[\alpha]D$ +147° (*с* 0,34; CH_3OH). 500 *мг* диметилового эфира II восстанавливают с $LiAlH_4$ (1 *г*) в эфире

I R = CH(OH), R′ = R″ = CH_2OH;
II R = CH(OH), R′ = R″ = COOH;
IIa R = CH(OH), R′ = CH_2OH, R″ = COOH;
V R = O, R′ = R″ = $COOCH_3$

I, II, IIa, V

(20°, 2 часа) до **I**, выход 320 *мг*. 2,1 *г* **I** окисляют CrO_3 (как **II**), продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2 и выделяют диметиловый эфир **H**, выход 520 *мг*. Смесь 1,3 *г* тетраацетата **I**, 2 *г* SeO_2 и 20 *мл* CH_3COOH кипятят 6 час., продукт р-ции хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3. Петр. эфиром и смесью петр. эфира с C_6H_6 вымывают тетраацетат 11,13(18)-дегидробаррингтогенола, выход 250 *мг*, т. пл. 193—194° (из петр. эф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ —60° (*с* 1,8; пиридин).

Л. Бергельсон

63619. Никтантовая кислота, вещество выделенное из *Nyctanthes arbor-tristis* Linn. Тернбулл, Васистха, Вильсон, Вуджер (Nyctanthic acid, a constituent of *Nyctanthes arbor-tristis* Linn. Turnbull J. H., Vasistha Shyam Kishore, Wilson W., Woodger R.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 569—573 (англ.)

Из семян кустарника *Nyctanthes arbor-tristis* Linn. (**I**), произрастающего в Индии, выделены β-ситостерин (**II**) и тетрациклич. тритерпеноидная к-та $C_{30}H_{48}O_2$, названная авторами никтантовой к-той (**III**). При каталитич. гидрировании **III** дает дигидрониктантовую к-ту (**IV**), содержащую одну инертную двойную связь, а при восстановлении метилового эфира **III** $LiAlH_4$ образуется никтантинол (**V**). При каталитич. гидрировании **V** переходит в дигидрониктантинол (**VI**). **III** и **IV** не реагируют с кипящей CH_3COOH-H_2SO_4 и, следовательно, не содержат циклопропанового кольца. Инертность второй двойной связи в **III** и **V** указывает на то, что она занимает положение 7,8. Метиловый эфир **III** реагирует с C_6H_5MgBr (**VII**) с образованием дифенилкарбинола (**VIII**), переходящего при дегидратации в соответствующий дифенилэтилен (**IX**). С HCl **III** дает аддукт, из которого **III** регенерируется при действии KOH. Циклогексиламмониевая соль **III** легко разлагается при нагревании. При попытке окисления **V** по Оппенауэру не удалось выделить альдегида. На основании этих данных для **III** предложена частичная ф-ла $C_{22}H_{35}C(=CH_2)(CH_2)_3CH(CH_3)CO_2H$. Высушенные и измельченные семена **I** экстрагируют 24 часа $CHCl_3$. Из полученного масла (выход 12—16%) при стоянии при 0° выделяется **II**, выход 0,07—0,9%, т. пл. 222,5—223,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +86°. Масло, оставшееся после отделения **III** (200 *г*), кипятят 2 часа с 10%-ным метанольным KOH, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир (8 : 1) вымывают **II**, выход 0,75 *г*, т. пл. 139—140° (из сп.), $[\alpha]D$ —33°; ацетат **II**, т. пл. 128—130°, $[\alpha]D$ —42°. **III** не ацетилируется, не реагирует с дигитонином, не дает 2,4-динитрофенилгидразон. Амид **III**, т. пл. 174° (из сп.) $[\alpha]D$ +90°. Метиловый эфир **III**, т. пл. 125—126° (из CH_3OH-хлф.). 386 *г* метилового эфира **III** восстанавливают $LiAlH_4$ (1 *г*) в эфире (кипячение 5 час.) до **V**, т. пл. 128—129° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +105°; ацетат **V**, т. пл. 102,5—104° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +88°. **III** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH (15 мин.) до **IV**, т. пл. 194—196,5°, $[\alpha]D$ +77°; метиловый эфир **IV** не кристаллизуется. Гидрированием **V** в тех же условиях получают **VI**, т. пл. 152,5—153° (из CH_3OH); ацетат **VI** (неочищ.), т. пл. 117,5—119°, $[\alpha]D$ +71°. 210 *мг* метилового эфира **III** кипятят 3 часа с избытком **VII** в эфире, хроматографированием продукта на Al_2O_3 выделяют некристаллич. **VIII**, выход 190 *мг*, $[\alpha]D$ +51°. 225 *мг* **VIII** кипятят 1 час с пиридином и $POCl_3$, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают некристаллич. **IX**, выход 136 *мг*. Приведены данные об УФ-спектрах **V—IX**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ при 20±2°.

Л. Бергельсон

63620. Строение тритерпеноида из масла рисовых отрубей. Иосида, Такасаки, Суэёси (Structure of triterpenoid from rice-bran oil. Yoshida Shigeru, Takasaki Rinji, Sueyoshi Hiromi), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 11, 1335—1336 (японск.)

Показано, что β-циклоористенол (**I**), т. пл. 112—113°, $[\alpha]D$ +48°, тритерпеноид, полученный из неомыляемой части масла рисовых отрубей имеет, по данным ИК-спектра, циклопропановое кольцо и винилиденовую группу. Наличие последней доказано образованием CH_2O при озонировании ацетата **I**, а также образованием CH_2O и ацетона при озонировании дегидрохлорированного продукта, полученного при обработке HCl ацетата **I**. При восстановлении ацетата **I** образуется ацетат дигидро-β-циклоористенола (**II**, сп.), т. пл. 130—131°, $[\alpha]D$ +47°. **II** имеет т. пл. 101—103°, $[\alpha]D$ +51°. При расщеплении циклопропанового кольца в **II** с помощью HCl в $CHCl_3$ образуется смесь продуктов с т. пл. 142—152°, при окислении которой CrO_3 получены: ацетат $\Delta^{9(11)}$-ланостенола-3β, т. пл. 170—172°, $[\alpha]D$ +78°, ацетат Δ^8-ланостендион-7,11-ола-3β, т. пл. 161—162°, $[\alpha]D$ +86° и ацетат $\Delta^{9(11)}$-ланостенон-12-ола-3β, т. пл. 183—183°, $[\alpha]D$ +91°, полученные ранее из циклоартенола (**III**). На основании этих данных **I** приписывают строение, отличающееся от **III** лишь иным расположением двойной связи в боковой цепи. Константы **I** и его производных (*n*-нитробензоат, т. пл. 226—227°; β-нафтоат, т. пл. 161°) совпадают с константами ранее выделенного β-ористерина (Todd A. R. и др., Biochem J., 1937, 31, 2247) и α-тритистерина (Karrer P., Salomon H., Helv. chim. acta, 1937, 20, 424).

С. Ананченко

63621. Новый стереоселективный путь построения системы колец C/D стероидов. Джонсон, Мартин, Паппо, Дарлинг, Клемент (A novel stereoselective approach to the C/D ring system of steroids. Johnson William S., Martin David G., Pappo Raphael, Darling Stephen D., Clement Robert A.), Proc. Chem. Soc., 1957, Febr., 58—59 (англ.)

При алкилировании 2-фурфурилидендекалона-1 (**I**) образуются преимущественно 9-замещ. **I** с *цис*-сочленением колец. Последующее раскрытие окисленного кольца и построение пятичленного цикла с использованием введенного при алкилировании заместителя позволяют получать соединения типа 1-ацетил-8-метил-Δ'-гексагидроиндена (**II**) с *транс*-сочленением колец, что открывает новый путь построения C/D-системы стероидов. Так, из **I** из $CH_2=C(CH_3)CN$ при р-ции Михаэля образуется смесь стереоизомерных (по группе $-CH(CH_3)CN$) декалонов (**III**). Из **III** при восстановлении $NaBH_4$ и озонолизе получают соответствующий 1-окси-2-кето-декалин, который окислением KJO_4

IV R' = CHO, R'' = CN; V: R' = CH_3, R'' = COOH

переводят в альдегидокислоту (**IV**), семикарбазон, т. пл. 186—191°, (разл.). **IV** восстанавливают по Кижнеру и полученную дикарбоновую к-ту (**V**) (один из эпимеров имеет т. пл. 137—140°) превращают (через дикетон и получаемый окислением последнего

гликоль) в кетоальдегид (**VI**), который при действии водн. р-ра KOH циклизуется в **II**, $\lambda_{макс}$ (в эф.) 233 $m\mu$; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 182—183°; семикарбазон, т. пл. 210,5—212°, $\lambda_{макс}$ (в сп.) 265,5 $m\mu$ (ε 26 300). При гидролизе продукта бекмановской перегруппировки оксима **II** получен *транс*-8-метилгексагидроинданон-1, что доказывает строение и конфигурацию **II**. Дихлорангидрид **V** гидрированием в C_6H_6 в присутствии 10%-ного Pd/C при 30—35° превращен в соответствующий диальдегид, выход 92—94%.

В. Коптюг

63622. **Путь к синтезу полициклических гидроароматических систем, родственных 19-норстероидам. Анликер, Линдси, Нетлтон, Тернер** (A synthetic approach to polycyclic hydroaromatic systems related to the 19-norsteroids. Anliker Rudolf, Lindsey A. S., Nettleton Donald E., Jr, Turner Richard B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 220—226 (англ.)

Осуществлен синтез этилового эфира 5-δ-оксибутил-2-метил-2-карбамидоциклогексанон-1-карбоновой-4 к-ты (**I**) и 2-метил-$\Delta^{8\ (9a)}$-додекагидрофенантрендиона-4,7 (**II**) — в-в, содержащих структурные элементы 1-кето-19-норстероидов. К р-ру 40 *г* $HOCH_2(CH_2)_3CHO$ (**III**, смесь с лактольной формой (см. Schniepp L. E., Geller H. H., J. Amer. Chem. Soc., 1946. 68, 1646) и 52 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**IV**) в C_6H_6 прибавляют 4 *мл* безводн. пиперидина (**V**); образующуюся при энергичной р-ции воду удаляют в виде азеотропа и из оставшегося р-ра выделяют этиловый эфир α-(тетрагидропиранил-2)-ацетоуксусной к-ты (**VI**), выход 79%, т. кип. 92—94°/ /0,5 *мм*, $n^{27}D$ 1,4502, d^{27} 1,0555. **VI** (30 *г*) при кипячении 6 час. с 15,3 *г* $Ba(OH)_2$ в 140 *мл* воды и 60 *мл* спирта дает (тетрагидропиранил-2)-ацетон, выход 9,9 *г*, т. кип. 106—108°/41 *мм*, $n^{32}D$ 1,4450, d^{32} 0,9732; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 97—98° (из разб. CH_3OH). К смеси 100 *г* **III** и 380 *г* **IV** прибавляют при 0° р-р 8 *мл* **V** в 10 *мл* абс. спирта; реакционную массу выдерживают 5 дней при 0°, периодически добавляя **V** (3 раза по 4 *мл* через 24 часа); из нейтр. фракции продукта р-ции отгоняют **IV** и **VI** (г. кип. 148—152°/40 *мм*) и получают диэтиловый эфир 4-δ-оксибутилгептандион-2,6-дикарбоновой-3,5 к-ты (**VII**), выход 230 *г*, т. пл. 88—89° (из эф.). К р-ру 163 *г* неочищ. **VII** в 100 *мл* C_6H_6 и 250 *мл* эфира прибавляют 5 *мл* конц. HCl; через 12 час. (т-ра ~20°) р-ритель отгоняют в вакууме, остаток нагревают 6 час. при 145° со смесью 480 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 20 *мл* воды и из полученного р-ра разбавлением водой и извлечением C_6H_6 выделяют этиловый эфир 5-δ-оксибутил-3-метилциклогексен-2-он-1-карбоновой-4 к-ты (**VIII**), выход 47 *г*, т. кип. 135—136°/0,001 *мм*, $n^{30}D$ 1, 4948, d^{30} 1,0760; ДНФГ, т. пл. 132—134°. При кипячении (1 час) 25,9 *г* неочищ. **VII** с 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 в 40 *мл* CH_3COOH получен ацетат **VIII**, загрязненный продуктом полного декарбоксилирования, выход 12,4 *г*, т. кип. 122—125°/ /0,005 *мм*. Р-р 25 *г* **VIII** в 70 *мл* воды и 50 *мл* спирта кипятят 30 мин. с 12 *г* NaOH, добавляют 75 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 2), кипятят еще 15 мин. и получают 5-δ-оксибутил-3-метилциклогексен-2-он-1 (**IX**), выход 12,5 *г*, т. кип. 140—142°/0,6 *мм*, $n^{27}D$ 1,5008, d^{27} 1,0210; ДНФГ, т. пл. 76—77°. **IX** при гидрировании в спирт. р-ре (10%-ный Pd/C) дает 5-δ-оксибутил-3-метилциклогексанон-1, т. кип. 103°/0,001 *мм*, $n^{27}D$ 1,4755, d^{27} 0,9942; ДНФГ, т. пл. 153—154°; *n*-нитробензоат, т. пл. 82—83° (из эф.-петр. эф.). К р-ру 19,5 *г* **VIII** и 10 *г* KCN в 50 *мл* спирта прибавляют при 0° 6,0 *мл* CH_3COOH; через 2 дня (т-ра 5°) добавляют еще 1,8 *мл* CH_3COOH, смесь нагревают 20 мин. при 100°, разбавляют водой и извлечением эфиром выделяют **I**, выход 5,0 *г*, т. пл. 142—143° (из этилацетата-CH_3OH). К суспензии CH_3ONa (из 60 *г* Na) в 1 *л* абс. C_6H_6 прибавляют при размешивании 330 *г* этилформиата и затем за 1—2 часа (в токе N_2, при сильном охлаждении) р-р 156 *г* 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_3$ в 300 *мл* абс. C_6H_6; смесь нагревают до ~20° и добавляют лед; выделенный из водн. слоя подкислением и извлечением эфиром оксикетон (174 *г*, т. пл. ~30°) кипятят 18 час. (атмосфера N_2) с 52 *г* $(CH_2OH)_2$ и 0,5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 1,5 *л* абс. C_6H_6 и получают этиленацеталь 2,5-диметоксибензоилуксусного альдегида (**X**), выход 77%, т. кип. 184—185°/ /0,4 *мм*, т. пл. 47° (из эф.-петр. эф.). **X** (98,5 *г*) восстанавливают кипячением ~12 час. с $LiAlH_4$ (25 *г*) в абс. эфире (1,25 *л*); полученный спирт гидрируют в лед. CH_3COOH (20 *мл*) в присутствии 10%-ного Pd/C (15 *г*) и получают этиленацеталь β-(2,5-диметоксифенил)-пропионового альдегида (**XI**, альдегид **XII**), выход 87%, т. кип. 159°/0,04 *мм*. Р-р 30 *г* **XI** в 1 *л* смеси эфира и петр. эфира (1 : 3) встряхивают 4 часа с 500 *мл* 1 н. HCl и из органич. слоя выделяют **XII** (через бисульфитное соединение), выход 67%. **XII** синтезирован также, исходя из 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CHO$ (получен из *n*-$(CH_3O)_2C_6H_4$, т. пл. 50—51°; ДНФГ, т. пл. 204—206°) через следующие промежуточные продукты: 2,5-диметоксикоричная к-та (**XIII**), выход 64%, т. пл. 147—148°; β-(2,5-диметоксифенил)-пропионовая к-та (**XIV**), выход 87%, т. пл. 66—67° (из разб. CH_3OH); хлорангидрид **XIV**, выход 82%, т. кип. 125—128°/0,01 *мм*; **XII**, выход 68%, т. кип. 105—107°/0,001 *мм*, $n^{24}D$ 1,5272, d^{24} 1,1046; ДНФГ **XII**, т. пл. 133—134°. При получении **XIII** отмечено образование 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3CH(OCOCH_3)_2$, т. пл. 112°. 10,3 *г* **XII** конденсируют с 13,8 *г* **IV** в присутствии 1 *мл* **V** (0°, 3 дня) и из реакционной массы разбавлением при 0° эфиром выделяют диэтиловый эфир 4-β-(2,5-диметоксифенил)-этилгептандион-2,6-дикарбоновой 3,5 к-ты (**XV**), выход 69%, т. пл. 116—117° (из разб. сп.). 19,0 *г* **XV** кипятят 1 час с 2 *мл* конц. H_2SO_4 в 30 *мл* CH_3COOH и получают этиловый эфир 5-β-(2,5-диметоксифенил)-этил-3-метилциклогексен-2-он-1-карбоновой-4 к-ты (**XVI**), выход 7,8 *г*, т. кип. 186—190°/ /0,001 *мм*; ДНФГ, т. пл. 137—138°. Полученный **XVI** содержит примесь 5-β-(2,5-диметоксифенил)-этил-3-метилциклогексен-2-она-1 (**XVII**). 45 *г* **XV** циклизуют действием 4,5 *мл* конц. HCl в смеси 270 *мл* C_6H_6 и 225 *мл* эфира (~20°, 2 дня, атмосфера N_2); полученный продукт вносят в р-р 28,3 *г* NaOH в 90 *мл* спирта и 135 *мл* воды, выдерживают 2 дня при ~20° и 1 час при кипячении, добавляют р-р 36 *мл* конц. H_2SO_4 в 135 *мл* воды, кипятят еще 30 мин. и получают **XVII**, выход 74%, т. кип. 172—174°/0,06 *мм*; ДНФГ, т. пл. 127—128°. К 1 *л* сухого жидкого NH_3 прибавляют р-р 16,9 *г* **XVII** в 80 *мл* абс. спирта и затем за 2 часа 30,0 *г* Na; через 12 час. выделяют продукт восстановления, который при гидролизе (нагревание 30 мин. с 1 н. HCl в 20%-ном спирте) дает 5-β-(2,5-дикетоциклогексил-1)-этил-3-метилциклогексанол-1 (**XVIII**), выход 30%, т. пл. 103—104° (из бзл.-петр. эф.); *бис*-ДНФГ, т. пл. 210° (разл.). Аналогично из 2,5-диметокситолуола получен 2-метилциклогександион-1,4, выход 60%, т. пл. 48° (из эф.-петр. эф.); *бис*-семикарбазон, т. пл. 240° (разл.). Р-р 2,44 *г* **XVIII** в 15 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 0° р-ром 1,3 *г* CrO_3 в 3 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* воды; смесь выдерживают 12 час. при 0°, разбавляют водой и извлечением CH_2Cl_2 выделяют 5-β-(2,5-дикетоциклогексил)-этил-3-метилциклогексанон-1 (**XIX**), выход 1,5 *г*, т. пл. 123—124° (из бзл.-петр. эф.). **XIX** (503 *мг*) при нагревании 16 час. (100°, атмосфера N_2) в смеси CH_3COOH и конц. HCl превращается в **II**, выход 384 *г*, т. пл. 119° (из гексана). Приведены данные УФ-спектров для **II**, **VIII**, **IX**, **X** и **XI** ИК-спектров для **I** и **II**. Все т-ры плавления исправлены.

В. Коптюг

63623. Новый способ введения диоксиацетоновой боковой цепи. **Соколова Л. В., Франгулян Г. А., Суворов Н. Н.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3399—3403

Конденсацией циклогексанона (I) с $CH_3CHClCOOC_2H_5$ (II) получен этиловый эфир α-метил β,β-пентаметиленглицидной к-ты (III), который при последовательном восстановлении, омылении и окислении дал 1-ацетилциклогексанол-1 (VI). Бромированием VI и последующим омылением получен 1-оксиацетилциклогексанол-1 (V).

III $R = COOC_2H_5$; IV $R = CH_2OH$

Конденсация 24,5 *г* I и 42,5 *г* II в C_6H_6 с помощью C_2H_5ONa (—5° — +10°, 2 часа; 20° 48 час.; 100° 3 часа) привела к 46,8 *г* III, т. кип. 127—129°/19 *мм*, который (9,9 *г*) при восстановлении $LiAlH_4$ в эфире (—70°, 2,5 часа; —30°, 1 час, —10°) дал 6,6 *г* 2-метил-3,3-пентаметиленглицида (IV), т. кип. 125° при 17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, d_4^{20} 1,083. Обработкой 2,7 *г* IV 2%-ной CH_3COOH (20°, 1 час) получено 1,81 *г* 2-метил-1,1 пентаметиленглицерина (VII), т. пл. 97—98°. Окисление $NaJO_4$ (20°, 1,5 часа) превратило 4,34 *г* VII в 2,75 *г* VI, т. кип. 83—84° при 10 *мм*, семикарбазон VI, т. пл. 208—209°. Бромирование 1,63 *г* VI диоксандибромидом (2,9 *г*) в эфире (20°, 20 мин.) привело к 2,5 *г* 1-бромацетилциклогексанола-1 (VIII), который при действии пиридина (60°, 5 мин., 0°, несколько часов) дает пиридиниевую соль, т. пл. 147—147° (из CH_3OH-эф.). К р-ру 1,95 *г* VIII в 4 *мл трет*-бутанола прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра NaCl и 10 порциями р-р 0,42 *г* KOH в 5 *мл* воды, причем каждую порцию прибавляют после того как прореагировала предыдущая. Получено 0,6 *г* V, т. пл. 88—88,5° (из петр. эф.), обработка 0,42 *г* V $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (16 час.) привела к 0,46 *г* ацетата V (Va); семикарбазон Va, т. пл. 170—171° (из воды).

А. Камерницкий

63624. Метод синтеза холестерина-21-C^{14}. **Кюрат, Капеццуто** (A method for the synthesis of C_{21}-labeled cholesterol. Kurath P., Copezzuto Margaret), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3527—3529 (англ.)

Изменение последовательности стадий в синтезе холестерина (I) по методу Вудворда и Робинсона (РЖХим, 1953, 1723), заключающееся в введении CH_3-группы (C_{21}) после введения *изо*-C_6H_{13}-цепи (C_{22-27}), позволило применить этот метод для получения ацетата холестанола-21-C^{14} (II-21-C^{14}), превращенного далее в холестерин-21-C^{14} (I-21-C^{14}). 800 *мг* Δ^5-3β-ацетоксиэтиохоленовой к-ты (III) гидрируют в 56 *мл* CH_3COOH в присутствии Pt (из 160 *мг* PtO_2) и получают 3β-ацетоксиэтиохолановую к-ту (IV), выход 742 *мг*, т. пл. 245—247° (из водн. CH_3OH). Р-р хлорангидрида IV (из 4,77 *г* IV и 15 *мл* $SOCl_2$) в 42 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям к суспензии $(изо\text{-}C_6H_{13})_2Cd$ (V; из 16,5 *г изо*-$C_6H_{13}Br$ и 1,66 *г* Mg в 120 *мл* абс. эфира и 7,9 *г* $CdCl_2$), размешивают 2 часа в атмосфере N_2 при охлаждении, оставляют на ~12 час. при ~20°, р-ритель удаляют в токе N_2, добавляют C_6H_6, перегоняют с паром, оставшуюся суспензию подкисляют 2 н. р-ром H_2SO_4 и извлекают эфиром; выделенное из эфир. р-ра после промывки содой в-во (5,776 *г*) ацетилируют 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 60 *мл* C_5H_5N (~20°, ~12 час.) и получают ацетат 21-норхолестанол-3-она-20 (VI), очищ. хроматографией на Al_2O_3 (вымывание петр. эфир-C_6H_6 9 : 1, 8 : 2 и 1 : 1 и C_6H_6) выход т. пл. 86—88° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{31}D$ +71° (*c* 1,36; хлф.). Аналогично из хлорангидрида III (из 1 *г* III и 5 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* C_6H_6, кипячение 2 часа) и V (из 3,44 *г изо*-$C_6H_{13}Br$ и 0,35 *г* Mg в 25 *мл* эфира и 1,65 *г* $CdCl_2$ в атмосфере N_2) получают ацетат 21-нор-20-кетохолестерина (VII), выход 56%, т. пл. 140—142° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +11° (*c* 0,94). VII (428 *мг*) при гидрировании в 30 *мл* CH_3COOH в присутствии Pt (из 80 *мг* PtO_2) дает VI, выход 290 *мг*, т. пл. 87—88°. VI омыляют действием K_2CO_3 в водн. CH_3OH и получают 21-норхолестанол-3-он-20 (VIII), выход 98%, т. пл. 138—139° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{31}D$ +83° (*c* 1,34; хлф.). Аналогично из VII (150 *мг*) получают 21-нор-20-кетохолестерин, выход 138 *мг*, т. пл. 139—140° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +20° (*c* 1,22; хлф.). К р-ру $C^{14}H_3MgJ$ (из 26 молей $C^{14}H_3J$, активность (*a*) 1 *мкюри* и 20,8 ммоля Mg в 40 *мл* эфира, атмосфере N_2) прибавляют р-р 5,15 ммоля VIII в 30 *мл* абс. C_6H_6, размешивают 1 час, отгоняют р-ритель (до т. кип. 74°), добавляют C_6H_6, кипятят 3 часа и разлагают 2 н. р-ром H_2SO_4; выделенное извлечением эфиром в-во (2,146 *г*) кипятят 2 часа с 30 *мл* CH_3COOH и 40 мин с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, гидрируют в присутствии Pt (из 530 *мг* PtO_2) и получают 2,212 *г* неочищ. II-21-C^{14}, который разбавляют 1,2 *г* II, хроматографируют на 102 *г* Al_2O_3 и вымыванием петр. эфир-C_6H_6 (9 : 1, 8 : 2, 1 : 1) и C_6H_6 выделяют II-21-C^{14}; выход 3,6% на $C^{14}H_3J$, т. пл. 108—110°. В модельном опыте (МО) выход II 3,8%, $[\alpha]^{30}D$ +12° (*c* 1,09; хлф.). В МО II получен также из VI, выход 1,45%, на CH_3J. При омылении II-21-C^{14} (1,582 *г*) получают холестанол -21-C^{14}, выход 1,425 *г* (в МО т. пл. 141—142° (из сп.)), $[\alpha]^{30}D$ +24° (*c* 1,00; хлф.), который окисляют в холестанон-3-21-C^{14} (IX), выход 80%, т. пл. 125—127°. IX (1,134 *г*) при бромировании 940 *мг* Br_2 дает 2,4-дибромхолестанон-3-21-C^{14} (X), выход 79%, т. пл. 188—190°. При взаимодействии 1,263 *г* X и

II $R = \lt^{\overset{*}{C}H_3}_{H}$, $R' = изо\text{-}C_8H_{17}$;
IV $R = O$, $R' = OH$; VI $R = O$,
$R' = изо\text{-}C_8H_{17}$

1,516 *г* NaJ в 32 *мл* ацетона получают Δ^4-2-йодхолестенон-3-21-C^{14}, выход 1,040 *г*, который действием $CrCl_2$ в ацетоне превращают в Δ^4-холестенон 3-21-C^{14} (XI-21-C^{14}), выход 838 *мг* (при выделении разбавлен 400 *мг* XI), т. пл. 79—90°, 836 *мг* XI-21-C^{14} обрабатывают $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl и получают ацетат енольной формы XI-21-C^{14}, выход 88%, т. пл. 79—81°, дающий при восстановлении $NaBH_4$ I-21-C^{14}, который выделяют в виде дигитонида и очищают хроматографией, выход I-21-C^{14} 66%, т. пл. 146—148° (из сп.), *a* 9,8 ± ±0,98 *мкюри/ммоль*.

В. Коптюг

63625. Некоторые особенности 7-кислородсодержащих функций у производных 7-кетохолестерина. **Ильи-Рунс, Мартин-Панисо** (Algunas partucularidades de las funciones 7-oxigenadas en derivados de 7-cetocolesterol. Illy Ruiz H., Martín Panizo F.), Rev. Real acad. cienc. exact.,fis. y natur. Madrid, 1956, 50, № 3, 445—454 (исп.)

Исследованы р-ции образования циклич. кеталей, омыления и окисления производных холестерина, содержащих кислородную функцию при C_7. При действии $(CH_2OH)_2$ на ацетат (I) или бензоат (Ia) 7-кетохолестерина в присутствии 5% *n*-толуолсульфокислоты с выходом 70% образуется $\Delta^{3,5}$-холестадиенон-7 (II), который получается также при кипячении (6 час.) I с этиленкеталем метилэтилкетона (III) в тетрагидрофуране в присутствии кислого катализатора. В тех же условиях, но при 20°, I не реагирует с III. Производные 7-кетохолестанола (IV) дают кетали с хорошими выходами при использовании всех вышеуказанных методов. При нагревании I с $(CH_2SH)_2$ в присутствии $ZnCl_2$ (водяная баня, несколько минут) с хорошим

выходом получается дитиоэтиленкеталь (ДТК) **I**, $[\alpha]^{22}D$ —92°. Аналогично образуются ДСК **Ia** и ацетата **IV**. С низким выходом и в более жестких условиях получается ДТК **IV**. При р-ции **II** с $(CH_2SH)_2$ не удается выделить каких-либо индивидуальных продуктов. Омыление дибензоата 7β-оксихолестерина (**V**, диол) посредством 5%-ного спирт. КОН (48 час., ~20°) приводит к **V** и 7-бензоату **V**. Аналогично из дибензоата 7β-оксихолестанола (**VI**, диол) образуется 7-бензоат **VI**. При окислении диацетатов 7-оксихолестанолов посредством CrO_3 в CH_3COOH (90°) не удается выделить диацетата 7-оксиандростерона; при этом образуются неидентифицированные нейтр. и кислые продукты. При проведении при 60—70° получают ацетат **IV** (выделен с помощью реактива Жирара Т), **IV** и вероятно диацетат 7-оксиандростерона, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154—148° (выделен после хроматографирования продуктов р-ции). Реакционная способность всех изученных производных холестерина истолкована с точки зрения конформационного анализа. С. Завьялов

63626. 13βCH_3-станолы-3β. Стереоизомеры и конформации. Кастельс (13βCH_3-están-3β-oles: estereoisomeros y conformaciones. Castells José), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, **B52**, № 4, 281—287 (исп.)

Проведен конформационный анализ 32 теоретически возможных изомеров эргостанола (13β CH_3-станолов-3β), отличающихся конфигурациями при C_{5-10} и C_{14}. Кресловидная форма 4 колец допустима для всех рассмотренных эргостанолов, кроме следующих изомеров: *транс-анти-цис-син-транс*, *транс-син-транс-анти-цис*, *транс-син-транс-анти-транс*, *транс-син-транс-син-цис* с ваннообразной формой кольца В, *цис-син-транс-син-транс*, *транс-син-цис-анти-транс*, *транс-анти-транс-син-транс*, *цис-анти-транс-син-транс* с ваннообразной формой кольца С, *транс-син-транс-син-транс* с ваннообразной формой колец В и С. Системы, образующиеся путем сочленения циклогексановых колец в положение 1,2 с пергидрофенантреном и неспособные к существованию в виде кресловидных конформаций всех колец, могут быть изображены следующей общей ф-лой: *транс*-$[(\textit{син-цис})\ p_1\text{-}(\textit{анти-цис})\ r_1\text{-}(\textit{син-цис})\ q_1\text{-}]_{t_1} — [\cdots]_{t_2} — \cdots [\cdots]\ t_n\text{-}(\textit{син-транс}$, при этом $t_1(p_1+q_1)+t_2(p_2+q_2)+\cdots+t_n(p_n+q_n)=$ четному числу и $t, p, q, r = 0$ или какому-нибудь целому числу. С. Завьялов

63627. О дигидротахистерине₃. Вердер (Über Dihydrotachysterin₃. Werder F. v.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 16, 380 (нем.)

3,5-динитробензоат витамина D_3 омыляют и полученный витамин восстанавливают с помощью Na. Хроматографированием продукта восстановления на Al_2O_3 выделена фракция с $[\alpha]D$ +81° (в абс. сп.), которую ацетилировали и вновь хроматографировали. Фракции с наименьшей адсорбционной способностью ($[\alpha]D$ +50° (в абс. сп.); $E^{1\%}_{1см}$ 660 при λ 251 *мμ*) были соединены и смешаны с петр. эфиром, причем выделились кристаллы ацетата дигидротахистерина₃ (**I**, спирт), т. пл. 67°, $[\alpha]D$ +40° (в $CHCl_3$); $E^{1\%}_{1см}$ 891 при λ 251 *мμ*. Омылением последнего КОН в CH_3OH получен **I**, т. пл. 101—102°, $[\alpha]D$ +105° (в $CHCl_3$); $E^{1\%}_{1см}$ 874 при λ 243 *мμ*; при λ 251 *мμ* $E^{1\%}_{1см}$ 1068. М. Беленький

63628. К исследованию дигидровитамина D_2. Вердер (Zur Kenntnis der Dihydrovitamine D_2. Werder Fritz V.), Liebigs. Ann. Chem., 1957, **603**, № 1-3, 15—24 (нем.)

Описаны простые методы выделения компонентов смеси (**I**), образующейся при восстановлении витамина D_2 Na и *н*-C_4H_9OH. При обработке 50 *г* этой смеси 30 *г* *м*-$NO_2C_6H_4COCl$ и пиридине получают 17 *г* *м*-нитробензоата дигидровитамина D_2 **I** (**II**, спирт), т. пл. 108° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ + 32,1° (*c* 1,9). Полученный из него **II** имеет т. пл. 65° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D$ + 12,4° (*c* 2,01). Бензоат **II**, т. пл. 73° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ + 29,2° (*c* 2,02). Этерификация 50 *г* **I** 2-нитро-3,4-диметоксибензоилхлоридом (42 *г*) приводит к продукту, из которого выделяют 6 *г* 2-нитро-3,4-диметоксибензоата дигидровитамина D_2 II (**III**, спирт), т. пл. 203° (из бзл.), $[\alpha]^{26}D$ +128,8° (*c* 2,15). **III** имеет т. пл. 108° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +131,6° (*c* 2,02). 3,5-динитробензоат **III**, т. пл. 166°, $[\alpha]^{25}D$ +134,8° (*c* 2,01), +136,2° (*c* 0,69, ацетон). Ацетат **III**, т. пл. 92° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +86,1° (*c* 2,02). *м*-Нитробензоат **III** (**IV**), т. пл. 143—144° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +149,2° (*c* 2,01; хлф.). 4-хлор-3-нитробензоат **III** (**V**), т. пл. 156—157° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ +146,7° (*c* 2,01; хлф.). *м*-Хлорбензоат **III** (**VI**), т. пл. 131° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ +156,2° (*c* 2,01). Этерификация 50 *г* **I** *м*-ClC_6H_4COCl (29 *г*) приводит к продукту, который растворяют в горячем ацетоне. Выпадает 24 *г* *м*-хлорбензоата **II**, т. пл. 97—98° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +42,1° (*c* 2,04; хлф.). Из маточного р-ра выделяют **VI**. Аналогично из 50 *г* **I** получают 17 *г* 6-хлор-3-нитробензоата **II**, т. пл. 87—88° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +21,9 (*c* 2); из 40 *г* **I** после этерификации сначала выпадает 4-хлор-3-нитробензоат **II**, т. пл. 79—81°, $[\alpha]^{22}D$ +38,1° (*c* 2,02; хлф.), а затем **V**. Получены также 4-хлор-3-нитробензоат дигидротахистерина₂ (**VII**, спирт), т. пл. 62—63°, $[\alpha]^{20}D$ +153,5° (*c* 2); *n*-нитробензоат **VII** (**VIII**), т. пл. 64°, $[\alpha]^{25}D$ +164,5° (*c* 2). 50 *г* **I** обрабатывают *м*-$NO_2C_6H_4COCl$, как указано выше. После отделения эфира **II** и **IV** остаток омыляют и хроматографируют на Al_2O_3. Фракцию с наиболее высоким коэф. поглощения при 243, 251 и 261 *мμ* снова обрабатывают *м*-$NO_2C_6H_4COCl$. Выделяется *м*-нитробензоат (**IX**) дигидровитамина D_2 IV (**X**, спирт.), т. пл. 154—155°, $[\alpha]^{22}D$ +91° (*c* 2). **X** имеет т. пл. 63° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +19,4° (*c* 2,01), другая модификация имеет т. пл. 97° (из ацетона), $[\alpha]^{21}D$ +19,3° (*c* 1,35); $[\alpha]^{24}D$ +42,2° (*c* 2,01; абс. сп.). При испытании на крысах **X** обладает антирахитичным действием в дозе 500 γ. При испытании на мышах токсичная доза **X** 2 *мг* на 20 *г* живого веса. Ацетат **X** (**XI**), т. пл. 123—124° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +14,4° (*c* 2,01). 3,5-динитробензоат **X**, т. пл. 171° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ +81,5° (*c* 2,01). *м*-Хлорбензоат **X** (**XII**), т. пл. 151—152° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +94,5° (*c* 2,01). 4-хлор-3-нитробензоат **X**, т. пл. 158° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +104,5 (*c* 2). Приведены кривые спектров **II**, **III**, **VII** и **X** и данные об УФ-спектрах для **III**, **VIII**—**XII** и *м*-нитробензоата **II**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Г. Сегаль

63629. Новый полный синтез одной рацемической дойзиноловой кислоты. Протива, Йилек, Адлерова, Новак (Neus Totlasynthese einer razemischen Doisynolsäure. Protiva M., Jilek J. O., Adlerova E., Novak L.), Experientia, 1957, **13**, № 2, 71—72 (нем.; рез. англ.)

Кратко описан синтез нового изомера дойзиноловой к-ты (**I**). Из 2-этил-3-метилциклогексен-2-она-1 присоединением HCN и последующим гидролизом получают 2-этил-3-метил-циклогексанон-1-карбоновую-3 к-ту, т. пл. 137—138°, метиловый эфир (**II**), т. кип 92—93°/1 *мм*; семикарбазон **II**, т. пл. 210—212°; 2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 138°. При взаимодействии **II** с *м*-$CH_3OC_6H_4C{\equiv}CK$ в *трет*-C_4H_9OH получают лактон 1-β-(*м*-метоксифенил)-этинил-2-этил-3-метилциклогексанол-1-карбоновой-3 к-ты, т. кип. 195—200°/0,2 *мм*, который при гидрировании в присутствии Pd превращается в лактон 1-β-(*м*-метоксифенил)-этил-2-этил-3-метилциклогексанол-1-карбоновой-3 к-ты (**III**), выход 40%, т. пл. 70° (из петр. эф.). **III** при щел. гидролизе дает соответствующую оксикислоту (**IV**, т. пл. 106°), а при восстановлении $LiAlH_4$ соответствующий первичный

спирт (V) (т. пл. 87°). При циклизации **III** действием $AlCl_3$ и HCl (газ) в кипящем C_6H_6 и последующем метилировании продукта р-ции $(CH_3)_2SO_4$ и CH_2N_2 получают метиловый эфир 7-метоксидойзиноловой к-ты (т. кип. 190°/0,08 *мм*), который при щел. гидролизе дает свободную к-ту (**VI**), т. пл. 198—191° (из CH_3OH). **VI**, по-видимому, идентична описанному ранее Cα-изомеру (см. Anner G., Miescher K., Helv. chem. acta, 1947, 30, 1422). При деметилировании **VI** действием $C_5H_5N \cdot HCl$ получают **I**, т. пл. 113—117° (в виде полугидрата, из CH_3OH). **VI** обладает эстрогенной активностью, равной активности бензоата экстрадиола.

В. Коптюг

63630. **Андрогены длительного действия. Шапиро, Уэйнберг, Фридман** (Long-acting androgens. Shapiro Seymour L., Weinberg Kurt, Freeman Louis), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1300—1302 (англ.)

В поисках андрогенов длительного действия синтезирован ряд сложных эфиров (СЭ) тестостерона (**I**) и андростанол-17β-она-3 (**II**). СЭ **I** (перечисляются ацильный остаток, выход в %, т. пл. °С, биологич. активность по сравнению с пропионатом **I**: б — бо́льшая, р — равная, м — меньшая, о — отсутствие активности): $ClCH_2CH_2CO$ (**III**), 65, 154—155, б; $BrCH_2CH_2CO$ (**IV**), 67, 157, б; JCH_2CH_2CO (**V**), 75 140, б; $CH_2{=}CHCO$ (**VI**) 48, 159—160, м; $(CH_3)_3CCH_2CO$, 21, 136,5—138, о; $(C_6H_5CH_2)_2CHCO$, 82, 119—121, о; $CH_2(CH_2)_3CH_2N$-CH_2CH_2CO (**VII**), 20, 86—89 (из гексана), о; CH_2CH_2-$OCH_2CH_2NCH_2CH_2CO$, 32, 105—107,5 (из гексана), о; $CH_3CCl{=}CHCO$, 10, 149—150 (из разб. сп.), м; $HOOCCH_2CH_2CO$ (**VIII**), —, 184—194, о; CH_3OOCCH_2-CH_2CO (**IX**), 48, 154—157, о; CH_3COCH_2CO (**X**), 71, 100, м. СЭ **II** (показатели те же): $ClCH_2CH_2CO$ (**XI**), 60, 102—104, б; $BrCH_2CH_2CO$ (**XII**), 40, 83,5—84,5 (из гексана), б; JCH_2CH_2CO (**XIII**), 48, 84—85,5, б; $(CH_3)_3CCH_2CO$, 50, 149—152 (из разб. сп.), о; $(C_6H_5CH_2)_2CHCO$, 55, 119—120, о. СЭ очищены перекристаллизацией из гептана (исключения указаны). К р-ру 70 *мл* $ClCH_2CH_2COCl$ в 600 *мл* $C_6H_5CH_3$ прибавляют по каплям при —10° р-р 24 *г* **I** в 200 *мл* C_5H_5N и 800 *мл* $C_6H_5CH_3$, размешивают 24 часа при ~20° и выделяют **III**. Р-р 2,36 ммоля **IV** и 2,36 ммоля фенилбигуанидина в 135 *мл* спирта упаривают до начала кристаллизации; из выпадающего при охлаждении осадка экстракцией кипящим гексаном (2 × 40 *мл*) выделяют **VI**, выход 48%. **VI** получен также из **I** и $CH_2{=}CHCOCl$. При действии H_2O_2 на кипящий р-р **VI** в пропаноле образуется полимер **VI** с т. пл. 188—195°. 4 *г* **III** и 5 *мл* пиперидина кипятят 2 часа в 100 *мл* ксилола и получают **VII**. При взаимодействии 0,8 *г* Ag-соли **VIII** и 1 *мл* CH_3J в 48 *мл* CH_3OH (48 час. в темноте) получают **IX**, 2 *г* **I** и 6,12 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**XIV**) выдерживают 10 час. при 100° (200 *мм*); избыток **XIV** отгоняют и получают **X**. К р-ру 1 *г* **XII** в 5 *мл* ацетона прибавляют 50 *мл* 15%-ного р-ра NaJ в ацетоне, выдерживают 2 дня и разбавлением 100 *мл* воды выделяют **XIII**. Остальные СЭ синтезированы взаимодействием **I** и **II** с хлорангидридами к-т. $(C_6H_5CH_2)_2CH_2COCl$ получен из соответствующей к-ты действием $SOCl_2$, выход 75%, т. кип. 130—132°/1 *мм*. Приведены данные о изменении веса семенных пузырьков и предстательной железы кастрированных крыс в течение ~1 месяца после инъекции **II**, **III**, **IV**, **V**, **XI**, **XII**, **XIII** и пропионата **I**.

В. Коптюг

63631. **Получение 3-этиленкеталя 17-ацетата Δ⁵-андростенол-17β-диона-3,7 и некоторые его реакции. Рао, Кьюрат** (The preparation of Δ⁵-androsten-17β-ol-3,7-dione 17-acetate 3-ethylene ketal and some of its reactions. Rao P. N., Kurath P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5660—5662 (англ.)

Показано, что при окислении 3-этиленкеталя 17-ацетата-Δ^5-андростенол-17β-она-3 (**I**) *трет* бутилхроматом образуется с выходом 36% 3-этиленкеталь 17-ацетата-Δ^5-андростенол-17β-диона-3,7 (**II**). Щел. гидролиз **II** дает 3-(β-окси)-этокси-$\Delta^{3,5}$-андростадиенол-17β-он-7 (**III**). При обработке **II** метанольным р-ром H_2SO_4 с последующим щел. гидролизом образуется 3-метокси-$\Delta^{3,5}$-андростадиендиол-3,17β-он-7 (**IV**). При окислении **IV** по Оппенауэру получается 3-метокси-$\Delta^{3,5}$-андростадиенол-3-дион-7,17 (**V**). Строение **V** доказано тем, что при окислении Δ^5-андростендиол-3β, 17β-она-7 (**VI**) по Оппенауэру получается $\Delta^{3,5}$-андростадиенол-3-дион-7-17 (**VII**), который при обработке метанольным р-ром H_2SO_4 превращается в **V**. К нагретому до 80° р-ру 3 *г* **I** в 24 *мл* CCl_4 прибавляют (15 мин.) р-р 31 *мл трет*-бутилхромата в CCl_4, 3,6 *мл* CH_3COOH и 9,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и оставляют при 80° на 12 час. К охлажд. (0°) реакционной массе прибавляют при 0° р-р 7,2 *г* $(COOH)_2$ в 56 *мл* воды. Затем добавляют еще 3 *г* $(COOH)_2$. После удаления р-рителя остаток 3,13 *г* хроматографируют на Al_2O_3. Из фракции петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) получено 1044 *мг* смеси **I** и **II**, из фракций петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) и C_6H_6 получено 1190 *мг* **II**, т. пл. 260—262 (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ —95° (*с* 1,25). Смесь 405 *мг* **II**, 288 *мг* NaOH, 15 *мл* этиленгликоля нагревают 1 час при 85° (атмосфера N_2). После хроматографирования (фракция бзл.-эф., 1 : 1) и кристаллизации из водн. CH_3OH получено 63 *мг* **III**, т. пл. 224,5—226,5° $[\alpha]^{28}D$ —372° (*с* 0,97). Смесь 1 *г* **II**, 112 *мл* CH_3OH и 11,2 *мл* 8,5%-ного р-ра H_2SO_4 кипятят 1 час. в атмосфере N_2, после обработки остаток (880 *мг*) кипятят 15 мин. с 33 *мл* 2%-ного метанольного р-ра KOH. После хроматографирования (фракция C_6H_6 и бзл.-эф., 8 : 2) и кристаллизации из водн. CH_3OH получают 364 *мг* **IV**, т. пл. 167—168°, $[\alpha]^{25}D$ —413° (*с* 1,28). **V** получили по Оппенауэру из 192 *мг* **IV**, 44 *мл* толуола, 3,5 *мл* циклогексанона и 0,32 *г* изопропилата Al. После хроматографирования (фракции эф.-бзл., 8 : 2, 1 : 1 и C_6H_6) и кристаллизации из водн. CH_3OH получено 124 *мг* **V**, т. пл. 207—208°, $[\alpha]^{26}D$ —383° (*с* 1,00). Р-р 400 *мг* **VI** в 64 *мл* толуола и 5 *мл* циклогексанона обработан (по методу, описанному для получения **V**) 0,6 *г* изопропилата Al, в результате чего получен **VII**, т. пл. 225—227°, $[\alpha]^{26}D$ —9,6° (*с* 0,81). Продукт, оставшийся в маточном р-ре (1,92 *мг*) после выделения **VII**, кипятят (1 час, атмосфера N_2) с 20 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 8,5%-ной H_2SO_4 и получают 82 *мг* **V**, идентичного с продуктом, полученным из **II**. $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров для всех полученных соединений.

С. Ананченко

63632. **Выделение стероидных кетонов и их разделение путем ионофореза. Мариани, Викари** (Isolement des stéroídes cétoniques et leur fractionnement par ionophorèse. Mariani A., Vicari C.), Svensk farmac. tidskr., 1956, 60, № 34, 806—809 (франц.)

Описаны получение производных стероидных кетонов (с целью выделения последних) и разделение их смесей хроматографией или электрофорезом на бумаге. Лучшие результаты получены при использовании фенилгидразин-*n*-карбоновой к-ты (**I**) в водно-спиртовой среде. К р-ру 5 *мг* гормона в 1 *мл* спирта приливают 50 *мл* воды, добавляют спирт до полного растворения и 1% **I**. Через 12 час. фильтруют, промывают водой и выделяют в виде аммониевых солей электрофорезом, с р-ром бората pM 9 в качестве буфера или хроматографией, применяя водн. *н*-бутанол.

М. Бурмистрова

63633. **Синтез аллопрегнантриол-3α, 17α, 21-она-20. Ромо, Лиши** (Sintesis de alopregnan-3α, 17α, 21-triol-20-ona. Romo J., Lïsci J.), Bol. Inst. quim.

Univ. nac. autónoma México, 1955, 7, № 2, 63—67 (исп.)

Описан синтез аллопрегнантриола-3α, 17α, 21-она-20 (I) в 9 стадий, исходя из ацетата эпитигогенина (II) (Pataki и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5375). При ацетилировании и последующем окислении посредством CrO_3 II превращают в ацетат Δ^{16}-аллопрегненол-3α-она-20 (III), который с H_2O_2 в щел. среде дает 16α, 17α-эпоксиаллопрегнанол-3α-он-20 (IV). При действии HBr на ацетат IV (V) и последующем дегалоидировании получен 3-ацетат аллопрегнандиол-3α, 17α-она-20 (VI). При бромировании VI и замещении брома на ацетокси-группу получают 3,21-диацетат аллопрегнантриол-3α, 17α, 21-она-20 (VII), который при щел. омылении переходит в I. Аналогично вышеописанному IV превращают в 21-ацетат аллопрегнантриол-3α, 17α, 21-он-20 (VIII), минуя стадию ацетилирования IV. 10 *г* II и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают в автоклаве 8 час. при 185—190°, выливают в воду, экстрагируют эфиром, выделяют 9,3 *г* масла, которое растворяют в смеси 160 *мл* CH_3COOH, 130 *мл* $ClCH_2CH_2Cl$ и 60 *мл* воды в течение 30 мин. при 15° прибавляют 6 *г* CrO_3 в 8 *мл* воды и 80 *мл* CH_3COOH, через 2 часа (~20°) обрабатывают водой и экстрагируют $CHCl_3$ масло, которое при хроматографировании на $Al_2O_3(C_6H_6)$ дает 2,2 *г* III, т. пл. 161—163° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{20}D$ +70°. К 2,2 *г* III в 200 *мл* CH_3OH прибавляют 5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 4 *г* NaOH в 20 *мл* воды, через 12 час. (~20°) разбавляют водой и получают 2 *г* IV, т. пл. 181—182° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +63°. При действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине IV дает V, т. пл. 159—160° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +61°. К 1,15 *г* IV в 20 *мл* CH_3COOH прибавляют 4 *мл* насыщ. р-ра HBr в CH_3COOH, через 30 мин. (~20°) разбавляют водой, получают 1,3 *г* неочищ. бромгидрина, который гидрируют в спирте с Pd/$CaCO_3$, выделяют 910 *мг* аллопрегнандиол-3α, 17α-она-20 (IX), т. пл. 215—217° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +6°. Аналогично IX из 1,45 *г* V получают 1,1 *г* VI, т. пл. 212—214° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ −13°. К 700 *мг* IX в 30 *мл* CH_3COOH прибавляют несколько капель р-ра HBr в CH_3COOH и 300 *мг* Br_2 в 10 *мл* CH_3COOH, через 40 мин. выливают в воду, получают бромид, который кипятят 20 мин. с 300 *мл* ацетона и 800 *мг* KJ прибавляют 6 *г* CH_3COOK и вновь кипятят (10 час.), упаривают, остаток разбавляют водой, выделяют 310 *мг* 21-ацетата-аллопрегнантриол-3α, 17α, 21-она-20 (X), т. пл. 208—211° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +59°. Аналогично X из 900 *мг* VI получают 440 *мг* VII, т. пл. 192—194° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +56°. 240 *г* VII в 20 *мл* CH_3OH и 300 *мг* NaOH в 3 *мл* воды оставляют на 12 час. при ~20°, подкисляют CH_3COOH, упаривают, добавляют воду и экстрагируют $CHCl_3$, получают 90 *мг* I, т. пл. 173—175° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +54°. С. Завьялов

63634. **Строение и синтез D-гомостероидов.** **Уэндлер, Тауб, Добринер, Фукусима** (The structure and synthesis of D-homosteroids. Wendler N. L., Taub D. Dobriner S., Fukushima D. K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5027—5032 (англ.)

Изучены р-ции 3α-ацетата прегнандиол-3α, 17α-диона-11,20 (I), приводящие к расширению кольца D. Нагревание I до 240°, а также действие на I BF_3 или (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$, приводит к образованию 17β-метил-D-гомоэтиохоландиол-3α, 17α-диона-11,17a (II) и 17aβ-метил-D-гомоэтиохоландиол-3α, 17aα-диона-11,17 (III). При действии на I KOH с CH_3OH образуется 17a-эпимер III — 17aα-метил-D-гомоэтиохоландиол-3α, 17aβ-дион-11,17 (IV) и в меньшем кол-ве III. Осуществлен частичный синтез II, 17-эпимера II (V), III и IV. К р-ру 1,6 *г* I в 160 *мл* CH_3COOH прибавляют 6,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 6,4 *мл* эфирата BF_3, выдерживают 15—18 час. при ~20°, добавляют 160 *мл* воды и упаривают в вакууме; выделенное извлечением эфиром масло (2 *г*) хроматографируют на 100 *г* Al_2O_3 (промыта к-той) и вымыванием C_6H_6 выделяют диацетат II (VI), выход 1,3 *г*, т. пл. 167—168,5° (из ацетона-гексана). Побочно выделено 190 *мг* 17α-ацетата I (вымывание 5%-ным р-ром эфира в C_6H_6), т. пл. 203—206°. VI (3 *г*) омыляют кипячением 4 часа с 100 *мл* 20%-ного р-ра KOH и получают II, выход 2,6 *г*, т. пл. 177—178° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +54°. Омыление VI при ~20° приводит к образованию полиморфной формы II с т. пл. 120—122° и 156—158,5°. II (2,6 *г*) при ацетилировании 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (~20°, 12 час.) дает 3α-ацетат II (VII), выход 75%, т. пл. 155° и 169—170°, $[\alpha]D$ +80° и VI, выход 25%. Р-р 1 *г* I в 30 *мл* $C_6H_5CH_3$ кипятят 2 часа с 1 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ и подкисляют 5%-ной HCl; выделенное извлечением эфиром масло хроматографируют на 25 *г* Al_2O_3 (промыта к-той) и получают VII выход 350 *мг*. I (200 *мг*) кипятят 30 час. с 1 *г* (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ в 40 *мл* C_6H_6, продукт р-ции хроматографируют на 100 *г* SiO_2, содержащего 40 *мл* спирта, и 1%-ным р-ром спирта в CH_2Cl_2-петр. эфире (1 : 1) вымывают VII, выход 133 *мг*, и 3α-ацетат III (VIII), выход 36 *мг*, т. пл. 183,5—185,5° (из бзл.-циклогексана). $[\alpha]D$ +37,2°; 16-бензилиден-VIII (IX), т. пл. 240—246° (из ацетона). 200 *мг* I нагревают в кварцевой трубке 30 мин. при 240°, продукт р-ции хроматографируют на SiO_2 и вымыванием 10%-ным р-ром спирта в петр. эфире-CH_2Cl_2 (3 : 1) выделяют VII, выход 76 *мг*, и VIII, выход 54 *мг*. Строение VII доказано следующими превращениями: 1,4 *г* VII и 1,5 *мл* CH_3SO_2Cl выдерживают 15—18 час. при 0—5° в 5 *мл* C_5H_5N, выливают на лед и извлекают эфиром; эфир. р-р упаривают до появления мути, выделившийся при стоянии кристаллич. продукт (выход 350 *мг*, т. пл. 142—144°) отфильтровывают и из маточного р-ра выделяют метансульфонат VII (1 *г*), который при кипячении 1,5 часа с 1 *г* NaJ и 0,5 *мл* C_5H_5N в 30 *мл* ацетона дает 3α-ацетат 17-метил-Δ^{16}-D-гомоэтиохоленол-3α-дион-11,17a (X), очищ. перекристаллизацией из эфира, выход 600 *мг*, т. пл. 213—215° (из ацетона-гексана). Р-р 335 *мг* X в 35 *мл* ацетона окисляют 450 *мг* $KMnO_4$ (0—5°, 1 час и ~20°, 1 час) и получают 3α-ацетокси-11-кетоэтиобилиановую к-ту (XI), т. пл. 225—230° (из эф.). Строение XI доказано встречным синтезом: ацетат этиохоланол-3α-диона-11,17 (XII) при обработке C_6H_5CHO в присутствии KOH с последующим ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает 16-бензилиден-XII (XIII), т. пл. 245—247° (из ацетона-гексана), при окислении которого аналогично X получают XI, т. пл. 226—231°; ангидрид XI (XIV), т. пл. 213—215° (из ацетона-гексана). К р-ру 1,2 *г* X в 90 *мл* CH_3OH прибавляют при ~10° 2,4 *мл* 4 н. р-ра NaOH и 4,8 *мл* 30-ной H_2O_2, выдерживают 20 час. при 5—10° и упаривают в вакууме до объема 50 *мл*; выделенное разбавлением водой в-во ацетилируют 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 10 *мл* C_5H_5N и получают ацетат 16,17α-оксидо-17β-метилэтиохоланол-3α-диона-11,17a (XV), выход 880 *мг*, т. пл. 185—186° (из эф.), $[\alpha]D$ +98°. XV получен также при обработке (~20°, 4 дня) р-ра 540 *мг* X в 5 *мл* C_6H_6 9,5 *мл* 0,315 *M* р-ра $C_6H_5CO_2OH$, выход 225 *мг*. Смесь 780 *мг* XV в 32 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* 24%-ного р-ра HBr в CH_3COOH выдерживают 45 мин. при 10—15°, упаривают в вакууме и из остатка извлечением C_6H_6 выделяют 3α-ацетат-16β-бром-17β-метил-D-гомоэтиохоландиол-3α, 17α-дион-11,17a (XVI), выход 795 *мг*, т. пл. 226—228° (разл., из эф.). XVI при действии KOH в CH_3OH (~20°) и последующем ацетилировании дает XV. 63 *мг* XVI гидрируют в 7 *мл* 90%-ного CH_3OH в присутствии 130 *мг* 25%-ного Pd/$CaCO_3$ и получают VII, выход 44 *мг*. К р-ру 300 *мг* X в 10 *мл* диоксана прибавляют 1,6 *г* N-бромсукцинимида (XVII) в 2 *мл* воды и затем при 0° 7,5 *мл* 1 н. р-ра $HClO_4$, вывыдерживают 3 часа при ~20° и избыток XVII раз-

лагают $NaHSO_3$; выделенный извлечением этилацетатом бромгидрин обрабатывают ($\sim$20°, 30 мин.) 250—300 *мг* KOH в 12 *мл* CH_3OH и 0,5 *мл* воды и упаривают в вакууме; выделенный из остатка извлечением этилацетатом продукт ацетилируют в 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* C_5H_5N и получают ацетат 16,17β-оксидо-17α-метил-D-гомоэтиохоланол-3α-дион-11,17a (**XVIII**), выход 200—250 *мг*, т. пл. 230—232° (из ацетона-эф.), $[\alpha]D$ +21°. Аналогично превращению **XV** → **XVI** → **VII** из **XVIII** (60 *мг*) через 3α-ацетат 16α-бром-17α-метил-D-гомоэтиохоландиол-3α, 17β-диона-11,17a (**XIX**) (выход 70 *мг*, т. пл. 192—195° (из ацетона-гексана)) получают 3α-ацетат **V** (**XX**), выход 40 *мг*, т. пл. 212—215° (из ацетона-гексана), $[\alpha]$ +59°. **XX** получен также восстановлением **XIX** в присутствии скелетного Ni. Р-р 2 *г* **I** в 100 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH кипятят 5—6 час., продукт р-ции ацетилируют 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* C_5H_5N ($\sim$20°, 18 час.), хроматографируют на Al_2O_3 (промыта к-той) и получают 3α-ацетат **IV** (**XXI**), выход 1,2 *г*, т. пл. 223—227° (из ацетона-гексана), $[\alpha]D$ +37°; 16-бензилиден **XX** (**XXII**), т. пл. 220—222° (из ацетона-гексана). 500 *мг* **I** кипятят 4 часа с 125 *мл* 10%-ного р-ра KOH и 125 *мл* спирта, продукт р-ции хроматографируют на 250 *г* SiO_2 и 5%-ным р-ром спирта в CH_2Cl_2 вымывают **IV**, выход 224 *мг*, т. пл. 228—229,5° (из ацетона), $[\alpha]D$ +12,5°, и **III**, выход 105 *мг* т. пл. 187—188° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]$ +11,6°. **XXI** при действии BF_3 в смеси $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH дает 3α, 17αβ-диацетат **IV**, т. пл. 227—228,5° (из ацетона-гексана). Встречный синтез **III** и **IV**: р-р продукта енольного ацетилирования (РЖХим, 1955, 31734) 1,0 г ацетата 17aα-метил- -гомоэтиохоланол-3α-диона-11,17 растворяют в 10 *мл* C_6H_6 и обрабатывают (20°, 18 час) 10,9 *мл* 0,49 *M* р-ра $C_6H_5CO_2OH$ в C_6H_6; продукт р-ции (1,01 *г*) выдерживают 2 часа при $\sim$20° с 1,0 *г* NaOH в 40 *мл* спирта и 30 *мл* воды; выделенное разбавлением водой и извлечением $CHCl_3$ в-во (400 *мг*) ацетилируют, хроматографируют на Al_2O_3 и 30—50%-ным р-ром эфира в C_6H_6 вымывают 64 *г* смеси **VIII** и **XXI** (3 : 1). Смесь разделена с помощью распределительной хроматографии на бумаге (неподвижный р-ритель — диметилформамид, подвижный р-ритель — циклогексан-C_6H_6; 3 : 1). Приведены данные УФ-спектров для **IX**, **X**, **XIII** и **XXII** и ИК-спектров для **VII**, **VIII**, **XIV**, **XX** и **XXI**. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$.

В. Коптюг

63635. Получение 16-окисленных производных этиановой кислоты и их отношение к гитоксигенину. **Хиршман, Хиршман** (The preparation of 16-oxygenated etianates and their relation to gitoxigenin. Hirschmann H., Hirschmann Frieda B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3755—3761 (англ.)

Исходя из ацетата Δ^{16}-прегненол-3β-она-20 (**I**) был предпринят синтез 16-окисленных производных этиановой к-ты. С этой целью **I** был превращен в 3-ацетат-16-бензиловый эфир прегнандиол-3β, 16α-она-20 (**II**) и затем восстановлен в 3-ацетат прегнандиол-3β, 16α-он-20 (**III**). Последний, при последовательном ацетилировании, окислении по C_{21}, омылении, окислении $NaJO_4$, метилировании CH_2N_2 и гидролизе дал метиловый эфир 3β, 16α-диоксиэтиановой к-ты (**IV**). 3-ацетат **IV** (**IVa**) был окислен в метиловый эфир 3-ацетата 3β-окси-16-кетоэтиановой к-ты (**V**), и его 17-эпимер — метиловый эфир 3-ацетата 3β-окси-16-кето-17α-этиановой к-ты (**VI**), **V** и **VI** при действии пиридина образуют равновесную смесь. **VI** и **V** гидрировались на скелетном Ni и PtO_2 и восстанавливались $NaBH_4$. При этом были получены соответственно метиловый эфир 3-ацетата 3β, 16α- диокси-17α-этиановой к-ты (**VII**) и метиловый эфир 3-ацетат 3β, 16β-диоксиэтиановой к-ты (**VIII**). Последний оказался идентичным с полученным при расщеплении гитоксигенина (**IX**) (Meyer R., Helv. chim. acta, 1946, 29, 718). Таким образом **IX** имеет β-ориентированную 16 гидроксильную группу и 17β-боковую цепь. 1,33 *г* **I** при обработке р-ром KOH в $C_6H_5CH_2OH$ (3,5 часа, 28°), ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 17 час.) и хроматографировании дали 798 *мг* **II**, т. пл. 135—137° (из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ +24° (*c* 0,8) в $CHCl_3$, который гидрировался с Pd/C в спирте в 646 *мг* **III**, т. пл. 165—166,5° (из ацетона), $[\alpha]^{28}D$ +49°. Ацетилированием 646 *мг* **III** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 14,5 часа) было получено 744 *мг* продукта, который окислялся $(CH_3COO)_4Pb$ в лед. CH_3COOH (68°, 46 час.), и полученные 785 *мг* нейтр. фракции омылялись водно-метанольным $NaHCO_3$ (11,5 часа, 24°). 713 *мг* нейтр. фракции были окислены $NaJO_4$ в водн. CH_3OH (135 мин.), причем получено 363 *мг* нейтр. в-ва и кислотная фракция. Последнюю метилировали CH_2N_2, полученные 341 *мг* продукта омыляли $NaHCO_3$ и водн. K_2CO_3 (20°, 15 час.) и хроматографировали. Выделено 198 *мг* **IVa**, т. пл. 123,5—124,5°, $[\alpha]^{27}D$ +20° (*c* 0,6) и 40 *мг* **IV**, т. пл. 204—205°, $[\alpha]^{27}D$ +22° (*c* 0,5). Ацетилирование 10,3 *мг* **IV** $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 15,5 часа) привело к 12,6 *мг* диацетата **IV** (**IVб**), идентичного с полученным из **IVa**. Окислением 194 *мг* **IVa** CrO_3 в пиридине (27°, 28 час.) и последующим хроматографированием нейтр. фракции было получено 71,3 *мг* **V**, т. пл. 137—144° (из петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ —82° (*c* 0,6), и 23,1 *мг* **VI**, т. пл. 150—159° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —137° (*c* 0,4). Гидрированием 24,8 *мг* **V** на скелетном Ni в спирте получен 3-ацетат **VIII** (**VIIIa**), т. пл. 108,5—110° (из петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ +42° (*c* 0,6), ацетилированный (9 *мг*) $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (44 часа) в диацетат **VIII** (**VIIIб**), т. пл. 152,5—153,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ +24° (*c* 0,6), +22° (*c* 0,5 в $CHCl_3$), идентичный с полученным из **IX**. Гидрирование 14 *мг* **V** на PtO_2 в лед. CH_3COOH (60 мин.), ацетилирование и хроматографирование привели к метиловому эфиру 3-ацетата 3-оксиэтиановой к-ты, т. пл. 127,5—128,5°, $[\alpha]^{25}D$ +52° (*c* 0,3) и к **VIIIб**. Наконец, восстановление 8,4 *мг* **V** $NaBH_4$ в водн. диоксане (22°, 6 час.) привело к смеси **VII** и **VIII**. Аналогично 10 *мг* **VI** гидрировались на скелетном Ni в некристаллич. **VII**, диацетат **VII**, $[\alpha]^{25}D$ —12° (*c* 0,4). Восстановлением 2,2 *мг* **VI** $NaBH_4$ привело, по-видимому, к **VII**. Обработка как 2,5 *мг* **IVб**, так и 2,5 *мг* **VIIб** водно-метанольным K_2CO_3 (18°, 17 час.) привело, судя по ИК-спектрам, к метиловому эфиру 3-ацетата 3β-окси-Δ^{16}-этиеновой к-ты. Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в спирте. Приведены данные ИК-спектров для **II**, **IVa**, **V**—**VIII**, **VIIIa** и **б** и УФ-спектра для **V**.

А. Камерницкий

63636. $C_{(22)}$-лактоны из тигогенина, эпимерные по $C_{(20)}$. **Коркоран, Хершман** (The 20-epimer of the C_{22}-lactone from tigogenin. Corcoran John W., Hirschmann H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2325—2330 (англ.)

С целью выяснения стерич. влияния 18-метильной группы на ориентацию заместителей при $C_{(20)}$ был предпринят синтез 22,16-лактонов 3β, 16β-диоксибиснораллохолановых к-т, эпимерных по $C_{(20)}$, и сравнение их устойчивости. Окисление ацетата тигогенина (**I**) приводит только к одному лактону (**II**), имеющему, по-видимому, ту же конфигурацию при $C_{(20)}$ как и **I**, Обработка **II** щелочью не вызывает изомеризации.

Восстановление II $LiAlH_4$ и окисление полученного биснораллохолантриола-3β, 16β, 22 (III) привели к 3,16-дикетобиснораллохолановой к-те (IV). Последняя после метилирования и защиты кетогрупп превращением в этиленкетали обрабатывалась CH_3ONa, что привело к частичной изомеризации по $C_{(20)}$ Наконец, после омыления и восстановления смеси эпимерных дикетокислот $NaBH_4$ были получены II и к-та, циклизованная в лактон (V), эпимерный II по $C_{(20)}$, что доказано его изомеризацией во II. Изомеризацией II по $C_{(3)}$ получен 16,22-лактон 3α, 16β-диоксибиснораллохолановой к-ты (VI), отличный от II и V. Изомеризация V во II показывает большую устойчивость II, который, однако, омыляется более легко, чем V. Учитывая пространственное влияние ангулярной метильной группы $C_{(18)}$, можно приписать II α-ориентацию метильной группы при $C_{(20)}$. Отсюда делается вывод о такой же конфигурации I. Окислением I CrO_3 (20 мин.) полу-

I R= (тетрагидропирановое кольцо)—CH_3, R'= <H, $OCOCH_3$
II R=O; R'= <H, OH
IIa R=O; R'= <H, $OCOCH_3$
IIб R=O, R'= <H, OSO_2CH_3

чено 22% ацетата II (IIa), т. пл. 220—222°, $[\alpha]^{27}D$ −48° (*c* 1,2). Путем восстановления 2,6 *г* IIa $LiAlH_4$ в эфире и тетрагидрофуране (90 мин.) получено 2,33 *г* III, т. пл. 117—119° (из петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ +52° (*c* 0,6; в сп.). Обработкой CrO_2 в водн. CH_3COOH (10—15°, 5 мин., 20°, 1 час) 2,27 *г* III были окислены в IV, который метилировался CH_2N_2 и хроматографировался на силикагеле, давшем 1,03 *г* метилового эфира IV (IVa), т. пл. 220—223° (из C_4H_9OH), $[\alpha]^{27}D$ —109° (*c* 0,65). При нагревании 565 *мг* IVa с $(CH_2OH)_2$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 (9 час.) и NaOH в CH_3OH и хроматографировании на кизельгуре было получено 622 *мг* 3,16-бисэтиленкеталя IVa (IVб), т. пл. 198,5—200° (из петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ —19° (*c* 0,65; в сп.). Когда вместо метанольного NaOH употреблялся водн. Na_2CO_3, то из 1,19 *г* IVa было получено 1,29 *г* 3-этиленкеталя IVa. Омылечием 3 *мг* IVб разб. CH_3COOH регенерировало IVa. Нагреванием в C_6H_6 с CH_3ONa (2 часа, 78°) 345 *мг* IVб были изомеризованы в 266 *мг* нейтр. (VII) и 80 *мг* кислого продукта. Путем кипячения 222 *мг* VII с KOH в водн. CH_3OH и C_6H_6 (2 часа) было получено 12 *мг* нейтр. и 234 *мг* кислого продукта. Последний нагревался с водн. CH_3COOH (30 мин.) и восстанавливался $NaBH_4$ в воде (29°, 7 час.), причем получено 58 *мг* нейтр. фракции, ацетилированной в 66 *мг* ацетата II (IIa), т. пл. 217—219° и 115 *мг* кислой фракции, которая ацетилировалась $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (13 час.) в очищ. хроматографией на силикагеле 21,4 *мг* ацетата V (Va), т. пл. 227—229° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ —34° (*c* 0,7). Из маточных р-ров при омылении и ацетилировании выделено еще 11,4 *мг* Va. Омыление 9,2 *мг* Va водно-метанольным K_2CO_3 (20°, 22 часа) привело к 7,9 *мг* V, т. пл. 248—253° (разл.; из ацетона), ацетилированному в Va и 0,6 *мг* к-ты. Аналогичная обработка 9,9 *мг* IIa привела к 2,7 *мг* II и 6,8 *мг* к-ты. Нагревание 7,8 *мг* Va с CH_3ONa в C_6H_6 (78°, 10 мин.) привело к 1,2 *мг* в-ва (по-видимому, II) и 6,8 *мг* IIa, т. пл. 218—220° (из сп.). В этих условиях IIa остался неизмененным. Нагревание Va или IIa с $CH_3C_6H_5$ (190°, 6 час.) или с водно-спирт. HCl (2 часа) изомеризации не вызывало. Обработка 101 *мг* II (т. пл. 237—239°) $CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (23°, 47 час.) превратила II в 121 *мг* 3-тозилата II (IIб), т. пл. 168,5—173,5° (разл.; из ацетона). Кипячением же 110 *мг* IIб с CH_3COONa в CH_3COOH (1 час) и хроматографированием на флоризиле получено 26 *мг* 3-ацетата VI, т. пл. 240—243° (из сп.), $[\alpha]^{29}D$ —31° (*c* 0,7), и 34 *мг* 22,16-лактона Δ^2-16β-оксибиснораллохолановой к-ты. В статье приводятся спектральные характеристики полученных в-в; $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. А. Камерницкий

63637. Строение и стереохимия дигитогенина. Дьерасси, Гросникл, Хай (The constitution and stereochemistry of digitogenin. Djerassi Carl, Grossnickle Thurman T., High LeRoy B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3166—3173 (англ.)

Расщепление боковой цепи дигитогенина (I) в Δ^{16}-аллопрегнентриол-2α, 3β, 15β-он-20 (II), проведенное через $\Delta^{20(22)}$-5α-фуростентетрол-2,3,15,26 (III), доказывает наличие в I 15β-гидроксильной группы. Конфигурация 2- и 3-OH-групп в I установлена на основании одинаковой скорости окисления I и гитогенина (IV) с помощью $(CH_3COO)_4Pb$. Синтезированный для сравнения 22a, 25a, 5α-спиростандиол-2β, 3β (V) показал значительно большую скорость окисления, чем *транс*-диолы. Для выяснения *цис-транс*-сочленения колец *C* и *Д* I был окислен в дигитогенон-15 (VI), который при действии щелочей изомеризуется по $C_{(14)}$, давая изодигитогенон (VII). Восстановление как VI, так и VII по методу Кижнера — Вольфа приводит к IV. Сочленение колец *C* и *Д* было исследовано в последовательности р-ций, протекающих без изомеризации при $C_{(14)}$. Дегидратация 2,3-димезилата I (Ia) привела к Δ^2-22a, 25, 5α-спиростенолу-15β (VIII), который дал 2α, 3α-окись VIII (IX). Восстановлением IX получен 22a, 25a, 5α-спиростандиол-3α, 15β (X), превращенный в диацетат Δ^{16}-аллопрегнендиол-3α, 15β-она-20 (XI), восстановленный и окисленный в известный аллопрегнантрион-3,15,20 (XII). Таким образом I представляет собой 22a, 25a, 5α-спиростантриол-2α, 3β, 15β. 20 *г* дигитонина при кипячении с водно-спирт. HCl (к-той) (N_2, 2 часа) дали 6,31 *г* I, т. пл. 280—283° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]D$ −75°. Ацетилированием 10,3 *г* I $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (20°, 12 час.) и хроматографированием на Al_2O_3 получено 2,61 *г* 2,3-диацетата I (Iб), т. пл. 241,5—242° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]D$ —104°. Обработка 1,4 Iб CH_3SO_2Cl в пиридине (20°, 72 часа) привела к 1,04 *г* 15-мезилата Iб, т. пл. 208—210° (из сп.), $[\alpha]D$ —121°, Обработка же CH_3SO_2Cl и пиридином 10,46 *г* I (3 дня) превратила его в 9,95 *г* Ia, т. пл. 266—

I R = H, R' = <H, OH; Ia R=SO_2CH_3, R' = <H, OH; Iб R=$COCH_3$, R' = <H, OH;
VI R = $COCH_3$; R' = O

266,5° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]D$ −85. Когда 5 *г* I нагревали с $(CH_3CO)_2O$ (190°, 10 час.), то был получен жидкий тетраацетат III (IIIa), 350 *мг* которого при омылении метанольным KOH дали III, т. пл. 272—275° (из этилацетата), $[\alpha]D$ ±0°. Остальные 6,54 *г* IIIa при окислении CrO_3 в смеси CH_3COOH и CH_2Cl_2 (10°, 30 мин., 20°, 2 часа) и обработкой Al_2O_3 (1 час) дали 2,19 *г* триацетата II (IIa), т. пл. 185—187° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ −164°. Гидрирование IIa в этилацетате на Pd на угле привело к 100%-ному выходу триацетата аллопрегнантриол-2α, 3β, 15β-она-20 (XIII), т. пл. 253—254° $[\alpha]D$ —16°, который (0,62 *г*) был омылен метанольным KOH (2 часа) в 0,43 *г* аллопрегнантриол-2α, 3β, 15β-он-20 (XIIIa), т. пл. 239—242° (из ацетона), $[\alpha]D$ +63°, т. пл. 268—270°, $[\alpha]D$ +65°. Реацетилирование 100 *мг* XIIIa $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (1 час, 100°, 14 час., 45°) привело к 120 *мг* XIII, т. пл. 252—254° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —14°. 1 *г* 2,3-димезилата IV (IVa), т. пл. 238—240°, $[\alpha]D$ —79° (из IV и CH_3SO_2Cl и пиридина) при нагревании с NaJ (110°, 24 часа) в ацетоне дал 0,67 *г* Δ^2-22a,

25а, 5α-спиростен, т. пл. 182—184°, который (400 *мг*) при кипячении с лед. CH_3COOH и Ag_2O, обработке J_2 в CH_3COOH (90—95°, 3 часа) и омылении метанольным KOH (20°, 12 час.) дал 390 *мг* **V**, т. пл. 223—224° (из C_6H_{14}-ацетона), 235—237° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —49°. Окисление **V** $(CH_3COO)_4Pb$ показало *K* 31,9 · 10^{-3} *л · молей*$^{-1}$ · *сек*$^{-1}$. Окислением 40 *мг* **V** CrO_3 в CH_3COOH получено 20 *мг* гитогеновой к-ты, т. пл. 243—245°. Ацетонид **V** (с ацетоном и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$), т. пл. 239—241° (из ацетона). $[\alpha]D$ —31°. Окисление 2,35 *г* **Iб**, CrO_3 в ацетоне (20°, 30 мин.) позволило получить 1,61 *г* диацетата **VI** (**VIa**), т. пл. 274—276° (из CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]D$ —85°. Хроматографирование **VIa** на нейтр. Al_2O_3 привело к изомеризации на 50% в диацетат **VII** (**VIIa**). Обработка **VIa** $(CH_2SH)_2$ в диоксане (25°, 4 дня) не изменила **VIa**, а обработка в лед. CH_3COOH с $(CH_2SH)_2$ и HBr (25°, 4 дня) привела к 25% **VIIa**. Нагревание с реактивом Т Жирара (1 час, 100°) показало только 10% кетонной фракции. Из остатка извлечено 80% **VIa**. Семикарбазон **VIa**, т. пл. 249—251° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —205°, был получен с 65%-ным выходом из **VIa**. Кипячение с метанольным KOH 0,5 *г* **VIa** (2 часа) изомеризовало его в 425 *мг* **VII**, т. пл. 207—208° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ —104°, **VIIa**, 70%, 283—284°, $[\alpha]D$ —132°. Омыление **VIIa** регенерировало 96% **VII**. Семикарбазон **VIIa**, т. пл. 232—236°, получен с 20—30%-ным выходом (8 час.). Когда 200 *мг* **VIa** кипятились с NH_2NH_3OH в C_2H_5OH и $(CH_2OH)_2$ (2,75 часа) и KOH (15 мин.) и нагревались до 150° (N_2, 13 час.), то было получено 10% **IV**, т. пл. 264—266°. Аналогично **VIIa** дал 9% **IV**, т. пл.267—268°, $[\alpha]D$ —63°, диацетат **IV**, т. пл. 248—249°, $[\alpha]D$ —94°. Обработка 500 *мг* **Ia** NaJ в ацетоне (110°, 48 час.) и хроматографирование привели к 390 *мг* **VIII**, т. пл. 203,5—205,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —38°, а 19,8 *г* **VIII** при окислении C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (72 часа, 20°) дали 19,9 *г* **IX**, т. пл. 188—190° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —56°. Путем восстановления 19,9 *г* **IX** $LiAlH_4$ в эфире получено 17,7 *г* **X**, т. пл. 209—211° и 238—240° (из ацетона), $[\alpha]D$ —74°. Расщепление боковой цепи **X**, аналогично **I**, позволило из 4,38 *г* **X** получить 1,79 *г* **XI**, т. пл. 142—143° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —152°, который (265 *мг*) гидрировался и омылялся метанольным KOH в 223 *мг* аллопрегнандиол-3β, 15β-он-20 (**XIV**), т. пл. 239—241° (из $CHCl_3$-гексана), $[\alpha]D$ +59°, +84° (пиридин). Наконец, 26 *мг* **XIV** были окислены CrO_3 в CH_3COOH (15 мин.) в **XII**, т. пл. 222—223° (из $CHCl_3$), $[\alpha]D$ +137° с мутаротацией до 55° в CH_3OH с KOH (15—20 час.). В статье приводятся спектральные характеристики в-в. Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. А. Камерницкий

63638. Исследования в области синтеза кортизона. Часть XV. Улучшение методики превращения гекогенина в диацетат 5α.25D-спиростандиол 3β.12β-она-11 и изучение изомерных 11,12-кетолов. Часть XVI. Новый метод получения 11-кетотигогенина. Элкс, Филлипс, Уокер, Уайман, Чапман (Studies in the synthesis of cortisone. Part XV. Improvements in the conversion of hecogenin into 3β : 12β-diacetoxy-5α : 25D-spirostan-11-one and a study of the isomeric 11 : 12-ketols. Part XVI. A new method of preparing 11-oxotigogenin. Elks I., Phillips G. H., Walker T., Wyman L. J., Chapman J. H.), J. Chem. Soc., 1956, 4330—4350 (англ.)

XV. Осуществлено превращение ацетата гекогенина (**I**) в диацетат 5α,25D-спиростандиол-3β,12β-она-11 (**II**, диол **IIa**) через ацетат 11α,23α-дибромгекогенина (**III**, спирт **IIIa**) с общим выходом 77%. При бромировании **I** в различных р-рителях ($CHCl_3$, диоксан, CCl_4, C_6H_6) найдено, что наряду с **III** образуется ацетат 11α-23b-дибромгекогенина (**IV**). При обработке **III** метанольным р-ром KOH в условиях, описанных ранее (Djerassi и сотр., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1278), образуется 23а-бром-5α,25D-спиростандиол-3β,12β-он-11 (**V**) с 15%-ной примесью 23а-бром,5α,25D-спиростандиола-3β,11β-она-12 (**VI**), отделенного с помощью реактива Жирара Р. Последующие дебромирование и ацетилирование **V** дают **II** с выходом 50% (считая на **III**). Однако по данным УФ-спектра **II**, полученный этим способом, содержит ~10% ацетата $\Delta^{9(11)}$-дегидрогекогенина (**VII**). Применение других р-рителей вместо CH_3OH в р-ции дегидробромирования (C_2H_5OH, пропанол-2-диэтиленгликоль, ацетон, диоксан и *трет*-бутанол) показало, что наилучшими являются водн. р-р NaOH в диоксане или *трет*-бутаноле; при этом выход **II** повышается до 80%, а **VI** и **VII** не образуются. При гидролизе **III** спирт. р-ром NaOH образуется **VI**, ацетилирование которого дает 3β-ацетат **VI** (**VIa**) наряду с небольшим

II a R = H, R′ = O, R″ = (OH / H); II R = CH_3CO, R′ = O, R″ = (OCOCH₃ / H); X R = CH_3CO, R′ = O, R″ = (H / OCOCH₃); XV R = H, R′ = O, R″ = H_2; XX R = H, R′ = (H / OH); R″ = H_2; XXI R = H, R′ = (H / OH), (OH / H)

кол-вом диацетата **VI** (**VIб**). Строение **VIa** доказано инертностью C-O группы при C_{12} к реагентам на кетон. Конфигурация 11β-OH-группы в **VIa** показана восстановлением его $LiAlH_4$ с последующим дегидробромированием с Zn в 5α,25D-спиростантриол-3β.11β,12β (**VIII**). Дебромирование **VIa** и **VIб** Zn в CH_3COOH протекает различно, так первый дает 3β-ацетат **IIa** (**IX**), а второй переходит в **I**. Для получения 12α-эпимера **II** (**X**) ацетат 23а-бром-11β,12β-эпокси-5α,25D-спиростанола-3β (**XI**) действием CCl_3COOH превращают в 3β-ацетат, 12α-трихлорацетат 23а-бром-5β 25D-спиростантриола-3β,11β,12α (**XII**), при щел. гидролизе которого образуется 23а-бром-5α,25D-спиростантриол-3β,11β,12α (**XIII**). Последний дает только диацетат, окисление которого приводит к диацетату 23а-бром-5α,25D-спиростандиол-3β,12α-она-11 (**XIV**, диол **XIVa**). При обработке **XIV** Zn в CH_3COOH образуется **X**. Строение **X** вытекает из его способа получения, а также подтверждается восстановлением в 11-кетотигогенин (**XV**). При кипячении **VIa** и **VIб** с р-ром NaOH в водн. *трет*-бутаноле образуется **V**, причем первый перегруппировывается уже при 20°. **VIa** превращается в **IX** также при нагревании (100°) с CH_3COOH. При исследовании ИК-спектров 11,12-кетолов найдено, что частоты C=O сдвинуты: так одна 1730 *см*$^{-1}$ — представляет собой частоту C=O группы кольца C, смещенной под влиянием соседней CH_3CO-группы, а другая 1750 *см*$^{-1}$ — частота C=O в CH_3CO-группе, смещенная под влиянием C=O-группы кольца C. Показано, что другие эфирные группы, как 12-метансульфокси- или 12-изобутирилоксигруппы, также смещают частоты C=O. Аналогичные смещения наблюдаются и в УФ-спектре. Приведена таблица ИК- и УФ-спектров поглощения 11,12-кетолов и их производных, а также значения $[\alpha]D$ и ΔM. К суспензии 100 *г* **I** в 150 *мл* C_6H_6 прибавляют первоначально несколько *мл*

4,0 н. р-ра Br_2 в C_6H_6, а после исчезновения окраски приливают (10 мин.) весь р-р Br_2 в C_6H_6 (245 *мл*) и получают 70,6 *г* **III**, т. пл. 180—182° (разл.), [α]*D* —38°. Маточный р-р обрабатывают омедненной Zn-пылью (из 200 *г* Zn и 1350 *мл* 15% $CuSO_4$) и выделяют обратно 32 *г* **I**. Смесь 5 *г* **III**, 75 *мл* C_6H_6, 500 *мл* CH_3OH и 5 *мл* конц. HCl оставляют при 20° на 24 часа и получают 4,03 *г* **IIIa**, т. пл. 180° (разл.), [α]*D* —33°. К р-ру 30 *г* **I** в 600 *мл* CCl_4 прибавляют (15 мин.) р-р 6,75 *мл* Br_2 в 50 *мл* CCl_4 и получают 19,5 *г* **III**. Хроматографированием маточных р-ров (фракция бзл.-петр.эф.; 1 : 1) получено 4 *г* **IV**, т. пл. 168—169°, [α]*D* —46°. При кипячении (2 часа) 0,5 *г* **IV** с 2,5 *г* Zn-пыли в 20 *мл* CH_3COOH образуется 310 *мг* **I**. Смесь 0,5 *г* **IV**, 7 *мл* коллидина кипятят 1 час и получают 0,29 *г* ацетата 23в-бром-$^{9(11)}$-5α,25D-спиростенол-3β-она-12, т. пл. 219—220° (разл.), [α]*D* —47° (в хлф.), —48° (в диоксане). Смесь 50 *г* **III**, 25 *г* NaOH, 500 *мл* *трет*-бутанола и 500 *мл* воды кипятят 6 час., после обычной обработки получают 42 *г* **V**, который очищают от **VI** реактивом Жирара Р (отделяется ~2% всего в-ва) и остаток кипятят (1 час) со смесью 375 *мл* пиридина и 375 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Продукт ацетилирования кипятят (2 часа) с 170 *г* Zn-пыли в 450 *мл* CH_3COOH и получают 34,1 *г* **II**, т. пл. 223—226°, [α]*D* —79,5° (*с* 2) —72° (*с* 3; в диоксане). Получение **II** можно осуществить и не выделяя **III**. К р-ру 25 *г* **I** в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 6,2 *мл* Br_2 в 50 *мл* C_6H_6 (в условиях, описанных для **III**), р-р концентрируют в вакууме до объема 40 *мл*, прибавляют 250 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 300 *мл* *трет*-бутанола, отгоняют C_6H_6, продукт р-ции гидролизуют, ацетилируют и дегидробромируют и получают 21,43 *г* (77%) **II**. При гидролизе диацетата **V** 3%-ным кипящим р-ром KOH в 85%-ном CH_3OH в течение часа образуется **V**, т. пл. 208—210°, [α]*D* —33° (в хлф.), —29° (*с* 1; в диоксане). Смесь 5 *г* **V**, 50 *мл* CH_3COOH, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, добавляют 25 *мл* воды и кипятят еще 30 мин. и получают 3,7 *г* 3β-ацетата **V** (**XVI**), т. пл. 214° (разл.), [α]*D* —41,0° (*с* 1,3). При гидролизе **II** кипящим 3%-ным р-ром NaOH в 90%-ном CH_3OH в течение 3 час. получается гидрат **IIa** (**XVII**), т. пл. 212—214°, [α]*D* —40° (*с* 1; хлф.). —39° (*с* 1,5; в диоксане). Смесь 20 *г* **XVII**, 200 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и получают 11,6 *г* **IX**, т. пл. 214—218°, [α]*D* —48° (*с* 1). К охлажд. (0°) р-ру 12 *г* **IX** в 70 *мл* пиридина прибавляют 7 *мл* CH_3SO_2Cl, оставляют на 12 час. при 20° и получают 12,6 *г* (90%) 3β-ацетата 12β-метансульфоната **IIa** (**IIб**), т. пл. 174—176°, [α]*D* —64° (*с* 1). Смесь 4 *г* **IIa**, 20 *мл* пиридина и 4 *мл* $(CH_3)_3CCOCl$ оставляют на 12 час. при 20° и получают 3,6 *г* (77%) 3β-триметилацетата **IIa**, т. пл. 232—236°, [α]*D* —41°. 3β,12β-дибензоат **IIa** (**IIв**) (C_6H_5COCl, пиридин, 12 час., 20°), т. пл. 280—285°, [α]*D* —61° (*с* 1), диизобутират **IIa** (**IIг**) (хлористый изобутироил, пиридин, 20°, 65 час.), т. пл. 198—202°, [α]*D* —65° (*с* 1), диметансульфонат **XII** (CH_3SO_2Cl, пиридин, 12 час., 20°), т. пл. 165—166° (разл.). К р-ру 2 *г* **III** в 320 *мл* спирта прибавляют 17 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, оставляют на 30 мин. и получают 1,82 *г* в-ва с [α]*D* —13°, которое кипятят 1 час со смесью 30 *мл* спирта, 1 *г* реактива Жирара Р и 3 *мл* CH_3COOH. Полученный продукт ацетилируют и получают 0,48 *г* (27%) **VIa**, т. пл. 201—209° (разл.), [α]*D* +2,7° (*с* 0,5) (в виде игл) и т. пл. 218°, [α]*D* +3° (в виде призм), толуол-*n*-сульфонилгидразон **VIa**, т. пл. 227—229° (разл.), [α]*D* —32° (*с* 0,99). 50 *г* ацетата **III** кипятят 2 часа с р-ром 12,5 *г* KOH в 500 *мл* 95%-ного CH_3OH, полученный продукт обрабатывают реактивом Жирара Р и получают 15 *г* **VI**, т. пл. 192—195° (разл.). При ацетилировании **VI** образуется с выходом 18% 3β-ацетат **VI**. Хроматографированием маточных р-ров после кристаллизации **VIa** выделено из фракции C_6H_6-петр. эфир (3 : 1), C_6H_6 и эфир-C_6H_6 (1 : 9 и 1 : 4) **VIб**, выход 6%, т. пл. 168—171°, [α]*D* +32° (*с* 1,4) толуол-*n*-сульфонилгидразон **VIб**, т. пл. 197—199°. [α]*D* —150° (*с* 0,78). Р-р 200 *мл* **VIa**, 2,5 *мл* пиридина и 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют при 20° на 7 дней и получают 208 *мг* **VIб**. 200 *мг* **VIб** в 5 *мл* кипящего тетрагидрофурана восстанавливают 100 *мг* $LiAlH_4$ и полученный продукт (155 *мг*) дегидробромируют при кипячении (2 часа) с 0,7 *г* Zn-пыли в 5 *мл* CH_3COOH. Последующий гидролиз (4%-ный метанольный р-р NaOH, 30 мин. кипячение) дает 68 *мг* (46%) **VIII**, т. пл. 252—257°, [α]*D* —66,5°. При аналогичном восстановлении **VIa** с выходом 75% образуется **VIII**. Смесь 100 *мг* **VIa**, 100 *мг* Zn-пыли и 12 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа и получают 69 *мг* **IX**, при ацетилировании которого образуется 20 *мг* **II**. Смесь 200 *мг* **VIб**, 2 *г* Zn-пыли и 6 *мл* CH_3COOH кипятят 4 часа и получают **I**, выход 88%, т. пл. 242—246°, [α]*D* —2,5°. 200 *мг* **VIa** кипятят 6 час. с 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 5 *мл* *трет*-бутанола и получают **V**, выход 94%, т. пл. 214° (разл.), [α]*D* —33° (*с* 0,79). Последний образуется с выходом 92% также при обработке **VIб** в аналогичных условиях. Смесь 250 *мг* **VIa**, 16,7 *мл* 2,5%-ного р-ра KOH, 33,3 *мл* диоксана оставляют при 20° и получают **V**. Смесь 0,5 *г* **VIa**, 2 *мл* конц. HCl и 50 *мл* CH_3OH кипятят 20 мин. и получают 0,35 *г* **V**. При нагревании (100°) 100 *мг* **VIa** в 10 *мл* CH_3COOH получается 80 *мг* **V**. Р-р 55 *г* CCl_3COOH в толуоле сушат над $CaCl_2$, прибавляют 50 *г* **XI**, 1 *л* толуола, оставляют при 20° на 3 дня, полученный сырой **XII** кипятят 2 часа с р-ром 100 *г* NaOH в 100 *мл* воды и 1500 *мл* спирта и получают 26,3 *г* (55%) **XIII**, т. пл. 190—192° (с разл.), [α]*D* —26° (*с* 0,86), диацетат, т. пл. 201—203° (разл.), [α]*D* —23,4° (*с* 1,6). К комплексу, полученному из 2,4 *г* CrO_3 в 40 *мл* пиридина прибавляют р-р 3 *г* диацетата **XIII** в 30 *мл* пиридина, оставляют на 4 часа и получают 2,26 *г* (76%) **XIV**, т. пл. 168—171°, [α]*D* +7,2°. Смесь 0,25 *г* **XIV**, 25 *мл* спирта и р-р 1,25 *г* KOH в миним. кол-ве воды оставляют при 20° на 12 час. и получают **XIVa**, т. пл. 209—211° (разл.), [α]*D* —7,7° (*с* 0,83). Смесь 20 *г* **XIII**, 100 *г* Zn-пыли и 200 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа, полученный продукт гидролизуют кипящей смесью 40 *мл* 40%-ного р-ра NaOH и 400 *мл* спирта в течение 2 час. и получают 13,37 *г* (79%) 5α,25D-спиростантриола-3β,11β,12α (**XVIII**), т. пл. 250—254°, [α]*D* —33° (*с* 0,85); диацетат **XVIII**, т. пл. 239—241°, [α]*D* —29° (*с* 0,87). При окислении последнего комплексом CrO_3 в пиридине образуется диацетат 5α,25D-спиростандиол-3β,12α-она-11 (**XIX**), выход 84,5%, т. пл. 188—190°, [α]*D* +5,3° (*с* 0,94). Гидролиз **XIX** (р-р KOH в водн. спирте) приводит к 5α,25D-спиростандиол-3β,12α-ону-11 (**XIXa**), выход 93%, т. пл. 250—255°, [α]*D* —13,2° (*с* 1,17). Смесь 250 *мг* **XIV**, 1 *г* Zn-пыли и 2,5 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа и получают 120 *мг* **X**, т. пл. 180—183°, [α]*D* +3°. При кипячении (6 час.) смеси **XIX** с 1,25 н. раствором NaOH в водном *трет*-бутаноле образуется **XIXa**. При кипячении (6 час.) **XIX** с 0,9 н. водн. р-ром KOH в диоксане образуется продукт с [α]*D* —26°, соответствующий 50% содержанию **IIa**, при кипячении в течение 22 час. эпимеризация проходит на 82% ([α]*D* —33°). При кипячении (2 часа) **XIX** с 4 н. р-ром NaOH в 85%-ном спирте эпимеризация идет на 82%, ([α]*D* —64°), при 6 час. кипячении эпимеризация достигает 86% ([α]*D* —69°) и после обработки реактивом Жирара Р и ацетилирования с выходом 74% получается **II**. Смесь 2 *г* ацетата Δ^{11}-5α,25D-спиростенола-3β, 150 *мл* эфира, 1 *мл* пиридина и 1 *г* OsO_4 оставляют на 12 час. при 20°, фильтруют и кипятят (4,5 часа) с 18 *г* Na_2SO_3, 160 *мл* спирта и 80 *мл* воды и получают 1,48 *г* (75%) 5α,25D-спиростантриола-3β,11α,12α, т. пл. 226—228°, [α]*D* —61° (*с* 1,7), триацетат (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 100°, 75 мин.), т. пл. 115—125°, [α]*D* —49° (*с* 1).

XVI. Исследованы различные способы восстановле-

ния **IIа** и его эфиров в **XV**, и показано, что при действии Zn в CH_3COOH на **II**, **XIX**, **IIа** и **XIXа** удалить C=O группу при C_{12} не удается. Найдено, что **II** легко восстанавливается в **XV** в присутствии щел. или щел.-зем. металлов в жидком NH_3. Так, при восстановлении **II** в тетрагидрофуране Li в жидком NH_3 было выделено 20% **XV**, 11α-окситигогенин (**XX**) и **IIа**. При восстановлении **II** Ca в жидком NH_3 в присутствии толуола выход **XV** повышается до 80—84%. При аналогичном восстановлении **IIа** главным продуктом является 5α,25D-спиростантриол-3β,11α,12β (**XXI**). При восстановлении **II** Ca в жидком NH_3 в присутствии CH_3OH образуется преимущественно **XX** и лишь немного **XXI**. Восстановление **IIб** и **IIв** протекает с несколько худшим выходом. В случае **IIг** образуется смесь **XV** и **IIа**. Интересно, что восстановление **IX** и 3β-триметилацетата **IIа** приводит лишь к смеси **XXI** и **XVII**. Восстановление **XIX** Ca в жидком NH_3 приводит с высоким выходом к **XV**; **XIXа** дает при этом смесь 5α,25D-спиростантриола-3β,11α,12α (**XXII**) и **XX**. Обсужден вопрос стехиометрии и механизма р-ции восстановления. Смесь 2 *г* **IIб**, 100 *мл* тетрагидрофурана и 2 *г* $LiAlH_4$ кипятят 2 часа и после хроматографирования на Al_2O_3 получают (фракции CH_3OH-эф.; 1 : 4) 0,17 *г* **VIII**. Р-р 15 *г* **II** в 150 *мл* толуола прибавляют (5 мин.) к р-ру 4,2 *г* Ca в 500 *мл* жидкого NH_3, перемешивают 3 мин. и разлагают бромбензолом избыток Ca. После удаления толуола прибавляют 200 *мл* CH_3OH, 5 *г* KOH и 10 *мл* воды, и кипятят смесь 1 час, прибавляют 50 *мл* воды и смесь нагревают еще 30 мин. и получают 12,3 *г* **XV**, бензоат **XV** (C_6H_5COCl, пиридин), т. пл. 228—232°, $[\alpha]D$ —32° (*c* 2). К р-ру 7 *г* Ca в 1400 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при перемешивании 70 *мл* 2,08%-ного р-ра **II** в смеси диоксан-CH_3OH (4 : 1). Полученный продукт (1,16 *г*) кипятят 2 часа с 8 *мл* 40%-ного р-ра NaOH в 90 *мл* спирта и получают 1,13 *г* **XX**, т. пл. 214—218°, $[\alpha]D$ —76°, и 0,7 *г* **XXI**, т. пл. 212—217° (из CH_3CN), диацетат, т. пл. 172—174°, $[\alpha]D$ —83°. Р-р 20 *г* **II** в 200 *мл* тетрагидрофурана прибавляют (20 мин.) к р-ру 4 *г* Ca в 400 *мл* жидкого NH_3, смесь перемешивают 30 мин. и прибавляют спирт и получают после обработки 12,7 *г* **XXI**, т. пл. 248—250°, $[\alpha]D$ —65°. Неочищ. **XXI** ацетилируют (пиридин 80 *мл*, $(CH_3CO)_2O$ 80 *мл*, 12 час. 20°), полученный продукт (16 *г*) хроматографируют на Al_2O_3 и получают 0,42 *г* диацетата 5α,25D-спиростандиола-3β,11α, т. пл. 173—175°; 1,05 *г* **II**, 0,15 *г* 3β,11α-диацетата **XXI**, т. пл. 204—209°, $[\alpha]D$ —61,5°, и 3,8 *г* 3β,12β-диацетата **XXI**, т. пл. 232—233,5°, $[\alpha]D$ —61,5°. При ацетилировании 1 *г* **XXI** при кипячении (2,5 часа) с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 *г* CH_3COONa получено (после хроматографирования) 0,31 *г* триацетата **XXI**, т. пл. 198—200°, $[\alpha]D$ —58°. При восстановлении **IIа** в присутствии CH_3OH по методу, описанному для **II**, образуется главным образом **XXI**. При восстановлении 0,5 *г* **XIX** в 10 *мл* тетрагидрофурана р-ром 0,14 *г* Ca в 50 *мл* жидкого NH_3 получено 355 *мг* **XV**. Аналогичное восстановление **XIXа** дает смесь т. пл. 211—229°, $[\alpha]D$ —69°, состоящую из **XXII** и **XX**. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 60679.

С. Ананченко

63639. Алкалоиды *Senecio*. **Спартиоидин, алкалоид из** *Senecio spartioides*; **стереохимическая взаимосвязь с другими алкалоидами** *Senecio*. **Адамс, Джантурко** (*Senecio* alkaloids: spartioidine, the alkaloid from *Senecio spartioides*; stereochemical relationship to other *Senecio* alkaloids. Adams Roger, Giantureo Maurizio), J. Amer. Chem., Soc., 1957, **79**, № 1, 174—177 (англ.)

Спартиоидин (**I**) $C_{18}H_{23}O_5N$, т. пл. 178°, $[\alpha]^{22}D$ —83,7° (*c* 1,75; сп.), при гидролизе спирт. щелочью образует ретронецин, при каталитич. восстановлении поглощает 4,07 моля H_2 с образованием аминокислоты. На основании изучения и сравнения спектральных характеристик **I**, сенецифиллина (**II**), сенеционина (**III**), интегерримина (**IV**) и узарамоенсина (**V**) предложены ф-лы строения **I** и **II**. Сделан вывод, что изомерия **III—V**

I R = H, R′ = CH_3; **II** R = CH_3, R′ = H; **III** R = R″ = CH_3, R′ = H, R‴ = OH; **IV** R = H, R′ = R″ = CH_3, R‴=OH; **V** R=H, R′ = R‴ = CH_3, R″ = OH

зависит от расположения заместителей у двойной связи —C=C— и у асимметрич. $C_{(2)}$-атома кислой части молекулы.

А. Данилова

63640. О винкамайореине, третьем кристаллическом алкалоиде барвинка большого *Vinca major* G. (*Apocynaceae*). **Жано, Ле-Ман** (Sur la vincamajoréine: troisième alcaloïde cristallisé de la grande pervenche. *Vinca major* L. (Apocynacées). Janot Maurice-Marie, Le Men Jean), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 5, 325—328 (франц.)

Приведены физ.-хим. свойства третьего (помимо резерпенина (**I**) и винкамайоридина (**II**)) кристаллич. алкалоида барвинка большого, винкамайореина (**III**), извлеченного хроматографией Al_2O_3 из 10 *г* суммы алкалоидов в кол-ве 0,055 *г* против 0,85 *г* **I** и 0,30 *г* **II**. Эмпирич. ф-ла **III** $C_{21}H_{26(28)}O_2N_2$, т. пл. 271° (блок Макенна) и 246—247° (вакуум-капилляр), т. возг. 230°/0,01 *мм*; содержит 2 OCH_3-группы; по данным ИК-спектра, не содержит групп OH и CO, но содержит 1,2,3-трехзамещ. бензольное кольцо и показывает полосу, характерную для эфиров фенола. По УФ-спектру **III** близок к **II** и, по-видимому, содержит в качестве хромофора 5-метоксииндольную группировку.

В. Шпанов

63641. Дальнейшие примеры получения альдегидов из нитрилов, а также синтез 17,19-диокси-15,16,17,18, 19,20-гексадегидроиохимбана. Плинингер, Кифер (Weitere Beispiele der Darstellung von Aldehyden aus Nitrilen sowie die Synthese des 17,19-Dihydroxy-15,16,17,18,19,20-hexadehydro-yohimbans. Plieninger Hans, Kiefer Bernhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 617—623 (нем.)

При конденсации триптамина (**I**) с 3,5-диметоксифенилацетальдегидом (**II**) или 3,5-диметоксифенилпировиноградной к-той (**III**) получен 3-(3,5-диметоксибензил)-3,4,5,6-тетрагидро-4-карболин (**IV**), из которого при взаимодействии с CH_2O синтезирован 17,19-диметокси-15,16,17,18,19,20-гексадегидроиохимбан (**V**). Получение альдегидов производилось из соответствующих нитрилов, путем гидрирования их со скелетным Ni в присутствии дифенилэтилендиамина (**VI**) в тетрагидроимидазольные производные, которые затем расщепляют 20%-ной HCl. Конденсацией 3,5-диметоксибензальдегида (**VII**) с гиппуровой к-той (**VIII**) или ацетилглицином (**IX**) и последующим щел. гидролизом получена **III**. При условиях р-ции **I** с **III** наряду с **IV** в значительном кол-ве образуется к-та $(C_{11}H_{10}O_4)_n$ вероятной структуры (**X**). Р-р 14,2 *г* 3,5-диметоксифенилацетонитрила и 24 *г* **VI** в 8 *мл* лед. CH_3COOH и 80 *мл* метанола с 20 *г* скелетного Ni гидрировали до поглощения 1,2 моля H_2, получен 1,3-дифенил-2-(3,5-диметоксибензил)-тетрагидроимидазол (**XI**), выход 60%, т. пл. 98—99° (из метанола). 18 *г* **XI** в 650 *мл* эфира

встряхивали со 180 *мл* 19%-ной HCl 1 мин., получен II, выход 4,5 *г*, т. кип. 109—110°/0,5 *мм*; семикарбазон, т. пл. 149—150°. Этим же методом получены: 1,3-дифенил-2-(4-метоксибензил)-тетрагидроимидазол, выход 51%, т. пл. 92—93°; 4-метоксифенилацетальдегид (XII), выход 55%, т. кип. 74°/0,01 *мм*; 1,3-дифенил-2-(3,4,5,6-тетрагидробензил)-тетрагидроимидазол, выход 60%, т. пл. 95—96° (из метанола); 3,4,5,6-тетрагидрофенилацетальдегид (XIII), выход 56%, т. кип. 71—73°/16 *мм*; семикарбазон, т. пл. 184°. 2,3 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$, 6 *г* VI в 20 *мл* метанола с 2 *мл* лед. CH_3COOH гидрировали с 5 *г* скелетного Ni (1 моль H_2), получен 1,3-дифенил-2-карбэтоксиметилтетрагидроимидазол, выход 3,8 *г*, т. пл. 111—112°. 17 *г* хлоргидрата I в 200 *мл* воды и 10 *г* III в 1 *л* воды и 100 *мл* спирта, 70 час. кипения получено 7 *г* хлоргидрата IV, т. пл. 249—250° (из метанола); из маточного р-ра упариванием и экстракцией NaOH выделена к-та X, т. пл. 231—232° (из водн. метанола). 1,5 *г* III в 150 *мл* воды и 15 *мл* спирта кипятили 72 часа, упарили, получена X, выход 1,2 *г*; метиловый эфир $C_{36}H_{36}O_{12}$, т. пл. 163—164° (из метанола). Из XII и хлоргидрата I получен хлоргидрат 3-(4-метоксибензил)-3,4,5,6-тетрагидро-4-карболина, выход 30%, т. пл. 250—252° (из воды). Из XIII и хлоргидрата I получен хлоргидрат 3-(3,4,5,6-тетрагидробензил)-3,4,5,6-тетрагидро-4-карболина, выход 10%, т. пл. 255—258° (разл.; из метанола-эф.). Смесь 87 *г* VII с 95 *г* VIII и 39 *г* безводн. CH_3COONa нагревали при 125° с 148 *мл* $(CH_3CO)_2O$ до полного растворения и 2 часа при 100°, охладили, добавили 190 *мл* спирта, выдержали 24 часа 0°, получен 2-фенил-4-(3,5-диметоксибензилиден)-оксазолон (5), выход 90 *г*, т. пл. 150—151°. 24 *г* последнего и 125 *мл* 10%-ного NaOH кипятили 8 час., охладили, насытили SO_2 при $< 40°$, отфильтровали, добавили при кипении конц. HCl, выдержали при 0°, получена III, выход 58%, т. пл. 171—175° (из лед. CH_3COOH). К 8,5 *г* VII, 7 *г* IX и 40 *г* $(CH_3CO)_2O$ при 100° добавили 6,5 *г* безводн. K_2CO_3, 30 мин., 130°, добавили 25 *мл* спирта, получен 2-метил-4-(3,5-диметоксибензилиден)-оксазолон-(5), выход 39%, т. пл. 137—138° (из сп. или бзл.), из которого с выходом 78% получена III. Из 1 *г* III и 2 *г* *о*-фенилендиамина в 5 *мл* спирта 1 час на водяной бане получен 3-окси-2-(3,5-диметоксибензил)-хиноксалин, т. пл. 179—180° (из сп.). 2,1 *г* хлоргидрата IV в 900 *мл* горячей воды с 18 *мл* 38%-ным CH_2O выдержали 3 дня при 48°, получен V, выход 72%, т. пл. 230° (разл.; из сп.). 5,75 *г* $AlBr_3$, 55 *мл* C_6H_6 при кипении добавлено 1,3 *г* V, 4 часа кипения, получен 17,19-диокси-15,16,17,18,19,20-гексадегидроохимбан, выход 0,6 *г*, т. пл. 283° (разл.; из бзл.-петр. эф. или водн. ацетона). Л. Шаховский

63642. Алкалоиды видов *Rauwolfia*. Часть II. Определение содержания резерпина в образцах *Rauwolfia* методом противоточного распределения. Кидд, Скотт (Alkaloids of *Rauwolfia species*. Part II. The estimation of reserpine in samples of Rauwolfia by means of countercurrent distribution. Kidd D. A. A., Scott P. G. W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 3, 176—180 (англ.)

На основании определения коэф. распределения (*K*) резерпина (I) между смесью эфир-$CHCl_3$ (3 : 1) и водн. буферным р-ром (pH 3,1) установлена возможность колич. определения I в смеси с другими основаниями *R. serpentina (Rs)* и *R. vomitoria (Rv)*. Логарифм *K* линейно изменяется в пределах pH 2,4—3,2; $K = 1$ при pH 3,1. Изотерма распределения при pH 3,1 линейна в пределах конц-ии I 0,4—0,1% вес/объем в фазе р-рителя. 24-кратное распределение образца I в полуавтоматич. аппарате Джилсона и Райта дает симметричную кривую распределения по трубкам (приведена). Выделение I из обогащенной фракции из *Rv*, произведенное на аппарате с 15 трубками, дало чистый I в трубках 4—13 (анализ производился по измерению оптич. плотности р-ра при 268 *мμ*) (приведена кривая). Состав фаз: подвижная 250 *мл* $CHCl_3$, разб. до 1 *л* эфиром, неподвижная 16,3 *г* моногидрата лимонной к-ты и 16,1 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ в 1 *л* воды, pH 3,1; фазы предварительно взаимно насыщают. Порошок корня *Rv* (50 *г*) 2 часа кипятили с 500 *мл* метанола, извлечение повторяют еще 3 раза. Экстракт упарили в вакууме до 15 *мл*, добавили 30 *мл* 1 н. CH_3COOH, промыли 2×25 *мл* *н*-гексана, при 5—10° добавили NH_3 до pH 8—9, осадок промыли водой и соединили с основаниями, извлеченными из фильтрата дополнительно хлороформом, получено 1,4 *г* слабых оснований. Последние вновь экстрагировали $CHCl_3$ и 1 н. CH_3COOH, экстракты смешали, хлороформный слой промыли небольшим кол-вом NH_3 и упарили, получили 0,69 *г* обогащенной I фракции. Для определения содержания I 100—130 *мг* фракции растворяют в 6,25 *мл* $CHCl_3$, добавляют эфир до 25 *мл*, центрифугируют, 20 *мл* чистого р-ра, вносят в противоточный аппарат из 15 трубок. Производят 17 перемещений. Первые 3 фракции отбрасывают, содержание I определяют в верхних слоях трубок. Данные колич. определения I по этому методу в *Rv* и *Rs* хорошо совпадают с действительно выделенным кол-вом (приведена таблица). Часть I см. РЖХимБх, 21166. Л. Шаховский

63643. Гидролиз резерпина. Керн, Тённесен (Om hydrolyse af reserpin. Kaern M., Tønnesen M.), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, Suppl. № 2, 182—194 (дат.; рез. англ.)

Спектрофотометрическим путем (РЖХимБх, 1956, 12198) исследован гидролиз резерпина при нагревании в кислой и щел. средах. Определено распределение между $CHCl_3$ и H_2O для резерпина, резерпиновой к-ты и триметоксибензойной к-ты (I). Отмечено, что нагревание резерпина до 120° при pH 2 в течение 2 час. не приводит к гидролизу, после 24-часового наблюдается 30%-ный гидролиз, а при pH 8,5 30%-ный гидролиз наступает после 20-минутного нагревания в автоклаве. В кислой среде для I получена определенная степень гидролиза, для резерпиновой к-ты расчет привел к заниженным результатам. В щел. среде кол-во резерпиновой к-ты отвечает определенной степени гидролиза, тогда как кол-во I уменьшается вследствие разложения. М. Сурова

63644. Природа серпина. Хокстейн (The nature of serpine. Hochstein F. A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1516—1517 (англ.)

Серпин (I) (РЖХим, 1955, 18861) является смесью двух в-в: иохимбина (II) и раувольсцина (III). Пикрат III менее растворим в водн. CH_3OH, чем пикрат II, это использовано для разделения I на II и III. 40 *г* смеси алкалоидов из *Rauwolfia heterophylla* растворяют в 300 *мл* $CHCl_3$ и извлекают (100 *мл* $\times$ 4) 5%-ной CH_3COOH; кислый экстракт приводят к pH 7,5; остаток отфильтровывают, растворяют его в 60 *мл* спирта, прибавляют 4 *г* $(COOH)_2$ в 20 *мл* горячего спирта, оставляют на 12 час., выход кристаллич. оксалата I 4 *г*, т. пл. 265—266° (разл.). 0,2 *г* I растворяют в 0,5 *мл* горячего CH_3OH, прибавляют 0,17 *г* пикриновой к-ты в 2 *мл* горячего CH_3OH, прибавляют 0,25 *мл* воды, выделяют 0,15 *г* пикрата III, т. пл. 191—195° (разл.). Из маточного р-ра от выделения пикрата III выделяют 0,02 *г* основания II. К. Уткина

63645. О восстановлении агроклавина и элимоклавина натрием и *н*-бутанолом. Ямато дани, Абэ (On reduction of agroclavine and elymoclavine with sodium and *n*-butanol. Yamatodani Saburo, Abe Matazo), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, № 2, 95—96 (англ.)

При восстановлении агроклавина (I) Na и *н*-C_4H_9OH получена смесь, содержащая пироклавин (II), коста-

клавин (III) и новое в-во, названное лизергином (IV), т. пл. 265—267° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +67°, $[\alpha]_{5461}^{20}$ +99° (*c* 0,2; C_5H_5N), $[\alpha]^{30}D$ +112°, $[\alpha]_{5461}^{30}$ +149° (*c* 0,2; хлф.).

I, VI   II, V, VII, VIII   III   IV

R = CH_3; II R = CH_3, R′ = H; V R = H, R′ = CH_3; VI R = CH_2OH; VII R = H, R′ = CH_2OH; VIII R = CH_2OH, R′ = H

УФ-спектр сходен с таковым лизергиновой к-ты. Каталитич. гидрирование IV приводит к фестуклавину (V), а восстановление Na и *н*-C_4H_9OH — к смеси III и V. IV получен также действием на I горячего *н*-C_4H_9ONa. Элимоклавин (VI) при восстановлении Na и *н*-C_4H_9OH дал смесь I—V и α- и β-дигидролизерголов (VII и VIII). На основании полученных результатов предложены стереохим. ф-лы I—VI. Л. Нейман

63646. Алкалоиды мотыльковых. XXIII. Структура баптифолина. Мартин-Смит, Марион (The papilionaceous alkaloids. XXIII. The structure of baptifoline. Martin-Smith M., Marion Leo), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 1, 37—39 (англ.)

Баптифолин (I) содержит свободную OH-группу, а также α-пиридоновое кольцо. При каталитич. восстановлении 50 *мг* I в 7 *мл* лед. CH_3COOH с 30 *мг* Pt из PtO_2 при 20° за 20 мин. поглощаются 2 молями H_2, получен тетрагидробаптифолин, идентичный *l*-оксилупанину. Отсюда I является *l*-13-оксианагирином. Сообщение XXII см. РЖХим, 1956, 71813. Л. Шахновский

63647. Флавотебаон. Часть I. Предварительные исследования: спектральное изучение и ацетолиз. Бентли, Домингес (Flavothebaone. Part I. Preliminary work: spectral studies and acetolysis. Bentley K. W., Dominguez J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1348—1352 (англ.)

Тебаин (I) конденсируется с *n*-бензохиноном в тебаинхинон (II), легко енолизующийся в тебаинхинол (III), который при нагревании с конц. HCl превращается в флавотебаон (IV) (Schöpf и др., Liebigs. Ann., 1938, 536, 216). Йодметилат O-триметил-IV (V), полученное из него десоснование (VI) и йодметилат VI (VII) при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ дают главным образом смесь O-триметил-IV (VIII), VI и очень небольшого кол-ва безазотистого в-ва A (IX) $C_{30}H_{30}O_8$, содержит 2 CO-группы (5,75 и 5,96 μ), алифатич. ацетокси- и винильную группы, его УФ-спектр очень сходен с УФ-спектром VIII. Рециклизация при ацетолизе не имеет прецедентов в морфинтебаиновой группе алкалоидов. Результаты ацетолиза показывают, что кольцевая система IV исключительно устойчива к расщеплению к-тами и заставляет предполагать, что одно из ангулярных положений молекулы IV замещено группой, препятствующей ароматизации, вероятно, группой хинола при $C_{(14)}$. Исследованы УФ- и ИК-спектры производных IV и на их основе предложена частичная ф-ла строения IV (X), вопрос о месте присоединения второй связи кольца хинола и гетероциклич. кольца

III   X

к фенантреновой системе I остается открытым. Конденсацией I с *n*-толухиноном (XI) получены: тебаин-*n*-толухинон (XII), тебаин-*n*-толухинол (XIII), метилфлавотебаон (XIV) и метин O-триметил-XIV (XV). Приведены кривые УФ-спектров и цифровые данные ИК-спектров полученных соединений. 25 *г* III в 100 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при ~100° 1 час при постепенном прибавлении 500 *мл* конц. HCl, нагревают еще 3 часа, выделяют хлоргидрат IV (XVI). 2 *г* III нагревают с 20 *мл* 40%-ной H_2SO_4 ~100° 4 часа, выделяют гидросульфат IV, т. пл. 337—339° (из воды). 50 *г* II в 200 *мл* лед. CH_3COOH нагревают ~100° 4 часа с 750 *мл* конц. HCl, выделяют 61 *г* XVI. IV, т. пл. 255° (из воды) и 203° (из CH_3OH); перхлорат, т. пл. 270—272° (из сп.); пикрат, т. пл. 240—242° (из сп.); дихлоргидрат гидразона, т. пл. 323° (разл.). 4 *г* IV, 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,8 *г* CH_3COONa кипятят 6 час., получают триацетил IV, т. пл. 250—253° (из сп.). VIII (ссылку см. выше), т. пл. 252° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +178° (*c* 0,74; $CHCl_3$); перхлорат, т. пл. 263—265° (из 80% сп.). VI, т. пл. 159—160°, $[\alpha]^{20}D$ —125,6° (*c* 1,48; хлф.); перхлорат, т. пл. 272° (разл.; из 75%-ного сп.); пикрат, т. пл. 193° (из *изо*-$C_5H_{11}OH$); оксим, т. пл. 252—253° (из 75%-ного сп.). VII, т. пл. 290—293°, $[\alpha]^{20}D$ —104,7° (*c* 0,63; вода). 13,3 *г* V, 4 *г* CH_3COONa и 160 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час, прибавляют 3,76 *г* CH_3COOAg, кипятят еще 4 часа, AgJ отделяют, фильтрат нагревают в запаянной трубке при 180—190° 48 час., выделяют 3,6 *г* нейтр. в-ва, р-р которого в C_6H_6 + петр. эфир (1 : 1) пропускают через Al_2O_3, вымыванием C_6H_6 и смесью C_6H_6 с $CHCl_3$, получают масло, из которого выделяют 0,24 *г* IX, после возгонки т. пл. 268° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +148,5° (*c* 1,74; $CHCl_3$). При ацетолизе 3 *г* VI получено 0,55 *г* VIII, 0,51 *г* VI и 0,07 *г* IX. Ацетолиз 18 *г* VII дал 1,1 *г* VIII, 1,65 *г* VI и 0,35 *г* IX. Р-р 0,62 *г* Na в 15 *мл* диэтиленгликоля и 10 *мл* 85%-ного гидрата гидразина прибавляют к р-ру 4 *г* VIII в 200 *мл* диэтиленгликоля, кипятят 1 час, отгоняют воду, поднимая т-ру до 210°, и вновь кипятят 4 часа; продукт р-ции растворяют в C_6H_6, пропускают через Al_2O_3, вымывают C_6H_6, выделяют 0,3 *г* в-ва с т. пл. 115°, которое оказалось производным диэтиленгликоля; при вымывании C_6H_6 с 5% $CHCl_3$ выделены 3,1 *г* в-ва, из которого получен гидразон VIII, т. пл. 233—234° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +390° (*c* 2,13; $CHCl_3$). Р-р 2 *г* VIII, 2 *г* BrCN в 40 *мл* $CHCl_3$ оставляют ~ 18 час., выпаривают в вакууме досуха, выделяют цианнор-VIII, т. пл. 340—341° (из 2-этоксиэтанола). К 6 *мл* 50%-ного р-ра KOH прибавляют р-р 2,53 *г* 2-окси-3-метоксибензальдегида и 3 *г* 2,5-диметоксиацетофенона в 50 *мл* спирта, оставляют на 48 час. при 35°, выделяют 2′-окси-3′-метоксибензилиден-2,5-диметоксиацетофенон, т. пл. 123° (из 50%-ного сп.). C_2H_5ONa (из 0,1 *г* Na и 6 *мл* сп.) прибавляют к горячему р-ру 0,5 *г* 2,3-диметоксибензальдегида и 0,54 *г* 2,5-диметоксиацетофенона в 10 *мл* спирта, через 1 час выделяют 2′,3′-диметоксибензилиден-2,5-диметоксиацетофенон, т. пл. 65—66° (из 50%-ного сп.). 10 *г* I и 3,6 *г* XI в 25 *мл* толуола нагревают 10 мин. при ~100°, выделяют XII, т. пл. 203° (после промывания толуолом и эф.). 10 *г* XII в 40 *мл* 2-этоксиэтанола с 1 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до растворения, по охлаждении выделяют XIII, т. пл. 257° (из 2-этоксиэтанола). 6 *г* XIII в 10 *мл* лед. CH_3COOH и 75 *мл* конц. HCl, обработка как при IV, получают хлоргидрат, XIV, т. пл. 320° (из воды); XIV, т. пл. 254° (из 80%-ного CH_3OH); перхлорат, т. пл. 247° (из воды). К смеси 1,5 *г* хлоргидрата XIV с 4,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ прибавляют постепенно 10 *мл* 30%-ного р-ра NaOH (т-ра < 50°), затем нагревают при ~100° 30 мин., выделяют XV в виде перхлората, т. пл. 249—250° (из 50%-ного сп.). К. Уткина

63648. Строение «оксипротопина» и родственных алкалоидных продуктов. Леонард, Сауэрс (Structure of «oxyprotopine» and related alkaloid products. Leonard Nelson J., Sauers Ronald R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 1, 63—65 (англ.)

Установлено что оксипротопин (I), (т. пл. 229—230°,

из ацетона) имеет 13,14-дикетоструктуру (вместо 5,14-, предложенной ранее (Gadamer J., Kollmar H., Arch. Pharm., 1923, 261, 153)). При восстановлении I избытком $LiAlH_4$ получено тетрагидросоединение (II),

I X=O
II X=H+OH

$C_{20}H_{21}O_6N$, выход 52%, т. пл. 257—259°, II — диол, оно окисляется йодной к-той в ароматич. диальдегид; диоксим, т. пл. 209°. Продукты подобного окисления криптопина и аллокриптопина также являются 13-кетопроизводными: 13-кетокриптопином и 13-кетоаллокриптопином. Л. Шаховский

63649. **Получение солей тиамина.** **Окумура, Сакураи** (Preparation of thiamine salts. Okumura Kengo, Sakurai Yosito), J. Vitaminol., 1956, 2, № 4, 276—282 (англ.)

Применением анионообменной смолы получены соли тиамина (I) с целью испытания их стабильности. Удовлетворительные результаты показал йодгидрат тиаминйодида (II). 2 *г* амберлита IR-4B (III), обработанные (12 час.) 20 *мл* 10%-ной минер. к-ты или 1 *M* р-ром ароматич. сульфокислоты, промывают в колонке (диам. 0,8—0,85 *см*) 25 *мл* 5%-ной или 0,5 *M* к-ты и 30 *мл* воды, пропускают водн. р-р исходной соли I (обычно хлоргидрата (Ia)), промывают 10—20 *мл* воды и упаривают в вакууме. Из 1 *г* Ia получают 1,35 *г* II, т. пл. 229° (разл.; из 50%-ного сп.). 0,5 *г* Ia в 1 *мл* воды и 0,8 *мл* HJ (*d* 1,7) дают 0,61 *г* II. 0,5 *г* Ia в 1 *мл* воды и 0,5 *мл* 50%-ного р-ра KJ ~20°, 12 час.) дают 0,46 *г* II. Р-р II в воде нейтрализуют (по фенолфталеину) 50%-ным р-ром K_2CO_3 и отфильтровывают йодид I, т. пл. 164° (разл.; из воды). Аналогично из 0,66 *г* бромгидрата тиаминбромида получают 0,35 *г* бромида I, т. пл. 161—162° (разл.; из воды). 1 *г* Ia в 25 *мл* воды п. опускают через III (тиоцианатная форма), упаривают и разбавляют 30 *мл* горячего *изо*-C_3H_7OH, выход дитиоцианата I 0,83 *г*, т. пл. 175—176° (разл.). Аналогично получены: ди-*n*-толуолсульфонат I, выход 0,85 *г* из 0,71 *г* Ia, т. пл. 224—224,5° (разл.; из сп.); ди-*м*-нитробензолсульфонат I, выход 0,17 *г* из 0,71 *г* Ia, т. пл. 211—213° (из разб. сп.); ди-D-камфорсульфонат, выход 1,32 *г* из 0,71 *г* Ia, т. пл. 228—229° (разл.; из сп.). Смешивают 0,36 *г* сульфата I (Iб) в 1 *мл* воды и 0,45 *г* бензолсульфоната Ba в 4 *мл* горячей воды, фильтрат упаривают в вакууме, растворяют в 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH и упаривают, выход дибензолсульфоната I 0,41 *г*, т. пл. 228—230° (разл.; из сп.). Аналогично получен дисульфанилат I, выход 0,16 *г* из 0,72 *г* сульфата I, т. пл. 171° (разл.; из 70%-ного сп.). Получены также следующие соли I (перечисляются исходная соль I, к-та, р-ритель, выход соли I, т. пл. в °C): 0,36 *г* Iб, 1 *г* *n*-оксиазобензол-*n'*-сульфоната Ba (IV, к-та), вода, 0,28 *г* ди-*n*-оксиазобензол-*n'*сульфоната (Iв), 85—87 (из 5—10%-ного сп.); 0,36 *г* Ia, 1,5 *г* IV, разб. спирт., 0,63 *г* Iв, —; 0,36 *г* Ia, 0,7 *г* K-соли IV, вода, 0,51 *г* моно-*n*-оксиазобензол-*n'*-сульфоната, 223—224 (разл.; из 40%-ного сп.) (из 0,33 *г* мононитрата, выход 0,28 *г*); 0 36 *г* Ia, 0,63 *г* тригидрата азобензол-*n*-сульфокислоты (V — к-та) или K-соли V, вода (~100°), 0,68 *г* диазобензол-*n*-сульфоната I (Iг), 220 (разл.; из разб. сп.); 0,62 *г* Iг, $BaCO_3$, 10%-ный спирт (~100°), 0,27 *г* моноазобензол-*n*-сульфоната, 149 (из разб. сп.) (0,33 *г* мононитрата, 0,3 *г* K-соли V, 20 *мл* воды, выход 0,43 *г*); 0,36 *г* Ia, 0,7 *г* метилоранжа, 60 *мл* горячей воды, 0,09 *г* ди-*n*-диметиламиноазобензол-*n'*-сульфоната (Iд), 215—216° (разл.; из 25%-ного сп.); 0,43 *г* Iд, ~0,5 *г* $BaCO_3$, 25%-ный спирт (кипячение 5 мин.), 0,05 *г* моно-*n*-диметиламиноазобензол-*n'*-сульфоната, 173—175 (разл.; из разб. сп.) (из мононитрата I и метилоранжа (по 0,33 *г*) в 50 *мл* горячей воды, выход 0,32 *г*); 0,18 *г* Ia, 0,38 *г* тропаеолина 00, горячая вода, 0,14 *г* ди-*n*-дифениламиноазобензолсульфоната, 190—200 (из разб. сп.); 0,35 *г* Ia, 0,2 *г* меконовой к-ты, горячая вода, 0,09 *г* меконата, 175 (разл.; из разб. сп.); 0,33 *г* мононитрата, 0,25 *г* пикрата Na, горячая вода, 0,26 *г* монопикрата, 145—147 (из 30%-ного сп.); Ia, стифниновая к-та, 60%-ный спирт, стифнат, 173—174 (разл.; из 90-ного сп.); 0,66 *г* мононитрата, 0,32 *г* стифната K, горячая вода, 0,37 *г* полустифната, 117—120 (разл.; из 50%-ного сп.); 0,5 *г* Ia, 0,2 *г* $ZnCl_2$, горячая вода (добавление горячего сп.), 0,34 *г* $Ia \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$, 216—223° (разл.; из водн. сп.); 0,5 *г* Ia, 0,3 *г* $CdCl_2$, горячая вода + спирт, 0,59 *г* $Ia \cdot CdCl_2$, 202—205 (разл.; из 85%-ного сп.); 0,35 *г* окси-Ia, 0,65 *г* тригидрата V, вода 0,15 *г* диазобензол-*n*-сульфоната окси-I, 209—210° (из разб. сп.); 0,35 *г* окси-Ia, 0,66 *г* метилоранжа, горячая вода, 0,12 *г* моно-*n*-диметиламиноазобензол-*n'*-сульфоната окси-I, 188—189 (из 25%-ного сп.). Б. Дубинин

63650. **Исследования в области хлорамфеникола. II. Синтез производных 1-фенил-1,2-диокси-3-аминопропана.** **Коллонич, Хайош, Краут, Габор** (Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols. II. Synthese der Abkömmlinge des 1-Phenyl-1,2-dioxy-3-aminopropans. Kollonitsch J., Hajós A., Kraut M., Gábor V.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 6, № 3-4, 381—395 (нем.)

Обследован новый путь синтеза хлорамфеникола, исходя из коричного спирта (I) и его производных. Из *n*-нитрокоричного спирта (II) и его тритилового эфира (III) получены соответствующие дибромиды (IV и V), заменить в них один атом Br на OCH_3 действием CH_3ONa не удалось, выделены соответственно 1-*n*-нитрофенил-2-бромпропен-1-ол-3 (VI) и тритиловый эфир VI (VII). Присоединением CH_3OBr ($CH_3OH + Br_2$) к I и II синтезированы соответственно 1-фенил-1-метокси-2-бромпропанол-3 (VIII) и 1-*n*-нитрофенил-1-метокси-2-бромпропанол-3 (IX). При действии спирт. р-ра NH_3 на тритиловый эфир IX (X) вместо замены Br на NH_2 образуется тритиловый эфир 1-*n*-нитрофенил-1-метоксипропен-1-ола-3 (XI). При нагревании IX с фталимидом калия (XII) в результате перегруппировки образуется 1-*n*-нитрофенил-1-метокси-2-окси-3-фталимидопропан (XIII). Такое же явление происходит с 1-фенил-1-метокси-2-бром-3-*n*-нитробензоксипропаном (XIV) и 1-*n*-нитрофенил-1-метокси-2-бром-3-*n*-нитробензоксипропаном (XV), которые при р-ции с XII превращаются соответственно в 1-фенил-1-метокси-2-*n*-нитробензокси-3-фталимидопропан (XVI) и 1-*n*-нитрофенил-1-1-метокси-2-нитробензокси-3-фталимидопропан (XVII). Из XIII после удаления ацильных групп получен 1-*n*-нитрофенил-1-метокси-2-окси-3-аминопропан (XVIII) и после его деметилирования 1-*n*-нитрофенил-1,2-диокси-3-аминопропан (XIX), превращенный в изомерный хлорамфениколу 1-*n*-нитрофенил-1,2-диокси-3-дихлорацетамидопропан (XX), который не обладает бактериостатич. действием. К суспензии 40 *г* *n*-нитробензальдегида в 80 *г* CH_3CHO в N_2 при 5—6° прибавлено за 40 мин. 8 *мл* 20%-ного р-ра KOH в CH_3OH; через 10 мин. добавлено 5,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$, избыток альдегида удален в вакууме при 50°, остаток нагревали 20 мин. с 300 *мл* 5 н. HCl в N_2 при 95°; по охлаждении выделился *n*-нитрокоричный альдегид (XXI), выход 84—86%, т. пл. 135—140°. 37 *г* XXI восстановлено 7,6 *г* изопропилата. Al в 560 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ (5 час.); получен II, выход 31—32 *г*, т. пл. 129—131°. Из 6 *г* II в 18 *мл* пиридина и 9,42 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ (XXII) получен III, выход 12,3 *г*, т. пл. 172—173° (из хлф. добавлением сп.). К 1,79 *г* II прибавили 0,52 *мл* Br_2 в 40 *мл* эфира, получен кристаллич. IV, выход 3,32 *г*. Смесь 1,13 *г* IV в 5 *мл* CH_3OH и CH_3ONa (из 0,076 *г* Na и 6 *мл* CH_3OH) нагре-

вали (3 часа, 100°), выделен неочищ. жидкий **VI**, выход 0,93 *г*. При действии Br_2 в $CHCl_3$ на 2,11 *г* **III** получен **V**, выход 1,5 *г*, т. пл. 183—185° (из хлф.-сп.). Смесь 1 *г* **V** в 8 *мл* $CHCl_3$ и р-ра 0,186 *г* CH_3ONa в 1,38 *мл* CH_3OH перемешивали 1 час при 0°; образовался **VII**, выход 0,27 *г*, т. пл. 170—174°. К суспензии 36 *г* PbO в 200 *мл* CH_3OH за 1 час при 0° прибавлено 15,3 *мл* Br_2 и р-р 40 *г* **I** в 400 *мл* CH_3OH (см. сообщение I. РЖХим, 1957, 57648). Получено 71,3 *г* неочищ. жидкого **VIII**; тритиловый эфир (**XXIII**), т. пл. 110—112° (из сп.). Аналогично из 12 *г* **II** получено 19,09 *г* неочищ. жидкого **IX**. Из 13,55 *г* **IX** в 26 *мл* пиридина и 13,5 *г* **XXII** получен **X**, выход 8,3 *г*, т. пл. 138—140° (из абс. сп.). 1,1 *г* **X**, 80 *мл* 8%-ного р-ра NH_3 в спирте и 0,03 *г* KJ нагревали 36 час. при 170°; выделено 0,27 *г* **XI**, т. пл. 166—168° (из сп.); наличие двойной связи в **XI** подтверждено присоединением 1 моля Br_2. При нагревании (30 мин., 160°) 103,2 *г* **IX** с 73 *г* **XII** образовался **XIII**, выход 45 *г*, т. пл. 166—167° (из сп.). Действием 17,1 *г* *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ на 20,1 *г* **VIII** в 55 *мл* пиридина и 50 *мл* $CHCl_3$ получен **XIV**, выход 24,2 *г*, т. пл. 100° (из сп.). Смесь 15,6 *г* **XIV** и 7,4 *г* **XII** нагревали 2 часа при 175°; получен **XVI**, выход 7,6 *г*, т. пл. 164—165° (из сп.). Аналогично, из 5,8 *г* **IX** получено 6,15 *г* **XV**, т. пл. 121—123° (из сп.), который затем превращен в **XVII**, т. пл. 155—160° (из этилацетата). 33,5 *г* **XIII**, 320 *мл* спирта и 90 *мл* 1 *M* спирт. р-ра $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ нагревали (2 часа, 100°); после удаления р-рителя из остатка извлечен **XVIII**, выход 16,5 *г*, т. пл. 116—117° (из воды); N-ацетильное производное, т. пл. 167—170° (из воды); N-дихлорацетильное производное, т. пл. 111—112° (из этилацетата). Окислением **XVIII** получен 1-*п*-нитрофенил-1-метоксиацетальдегид, выделенный в виде *п*-нитрофенилгидразона, выход 0,08 *г*, т. пл. 168—170°. **XVIII** также получен нагреванием (8 час., 120°) 1 *г* **XVII** с 8 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* 5 н. HCl, выход 0,04 *г*; уксуснокислая соль, т. пл. 145°. Смесь 2 *г* **XVIII** с 10 *мл* 56%-ной HBr нагревали (1 час, 100°), упарили в вакууме, остаток растворили в 50 *мл* воды и р-р нагревали в N_2 (1 час, 100°); образовавшийся **XIX** выделен в виде N-*п*-нитробензоильного производного (**XXIV**), выход 1,47 *г*, т. пл. 198—199° (из сп.). При окислении **XXIV** HJO_4 получены *п*-$NO_2C_6H_4CHO$ и из маточного р-ра *п*-нитробензамидоацетальдегид, т. пл. 125—127°. 1 *г* неочищ. **XIX** и 2 *мл* $CHCl_2COOCH_3$ нагревали 2 часа при 100°; после добавления 20 *мл* этилацетата выделено 0,55 *г* **XX**, т. пл. 163—165° (из этилацетата). При нагревании 5 *г* **XXIII** с р-ром 2 *г* KOH в 50 *мл* абс. спирта (7 час., 100°) образовался тритиловый эфир 1-фенил-1-метоксипропен-1-ола-3, т. пл. 139—142° (из сп.). 9,1 *г* **XVI** в 20 *мл* спирта и 20 *мл* 1 *M* спирт. р-ра $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ кипятили 0,5 часа; получен 1-фенил-1-метокси-2 - окси-3-*п*-нитробензамидопропан, выход 3,42 *г*, т. пл. 140—141° (из бзл.). К р-ру 0,05 моля **I** в 50 *мл* эфира добавлено 0,1 *г* кристаллич. $C_6H_5SO_3H$ и затем постепенно при 10—15° 0,05 моля *трет*-бутилгипохлорита; получен 1-фенил-2-хлорпропен-1-ол-3, выход 5 *г*, т. кип. 110°/1 *мм*. Из 17,5 *г* 1-фенил-1-метокси-2-йодпропанола-3 (см. Cherbuliez E. и др., Helv. chim. acta, 1931, 14, 186) и 17,4 *г* **XXII** в пиридине получен тритиловый эфир, выход 16,5 *г*, т. пл. 141—145° (из сп.). К суспензии 2,4 *г* PbO в 20 *мл* CH_3OH при 0° за 1 час прибавлен по каплям р-р 0,02 моля **XXI** в 120 *мл* CH_3OH и 1,04 *мл* Br_2, смесь перемешивали 1,5 часа; после обработки, как при синтезе **VIII**, получен жидкий 1-бром-2-*п*-нитрофенил-2-метоксипропионовый альдегид (**XXV**), выход 5,76 *г*. Через несколько недель **XXV** частично превратился с отщеплением CH_3OH в 1-бром-2-*п*-нитрофенилакролеин, т. пл. 130—135°.

А. Берлин

63651. Исследования в области хлорамфеникола. III. Рацемизация L-(+)*трео*-1-*п*-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропана. Коллонич, Хайош (Untersuchungen auf dem Gebiete des Chloramphenicols, III. Die Racemisierung von L g-(+)-*threo*-1-*p*-nitrophenyl-2-amino-1,3-dioxypropan. Kollonitsch J., Hajós A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 10, № 1-3, 271—282 (нем.; рез. русск., англ.)

В связи с разработкой синтеза хлорамфеникола (левомицетина) изучена возможность рацемизации L-(+)-*трео*-1-*п*-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропана (**I**). Ацетилированием **I** превращено в 1,3-диацетильное производное (**II**) и далее, через L-(—)-*трео*-1-*п*-нитрофенил-1-окси-2-ацетамидо-3-ацетоксипропан (**III**), D-(+)-1-*п*-нитрофенил-4-ацетамидо-3-ацетоксипропанон-I (**IV**) и D-(—)-1-*п*-нитрофенил-2-амино-3-оксипропанон-I (**V**) в D-(—)-I-*п*-нитрофенил-2-ацетамидо-3-оксипропанон-I (**VI**), который при восстановлении легко рацемизовался в DL-*трео*-I-*п*-нитрофенил-2-ацетамидо-1,3-диоксипропан (**VII**). При гидролизе **VII** дал DL-I. Попытки рацемизации **IV** и D-(+)-1-*п*-нитрофенил-2-бензамидо-3-бензоилоксипропанона-I (**VIII**) привели соответственно к 1-*п*-нитрофенил-2-ацетамидо-2-пропенону-1 (**IX**) и 1-*п*-нитрофенил-2-бензамидо-2-пропенону-1 (**X**). При восстановлении **IV** и **VIII** по Меервейну образовались соответственно D-(+)-*эритро*-1-*п*-нитрофенил-2-ацетамидо-1,3-диоксипропан (**XI**) и D-(+)-*эритро*-1-*п*-нитрофенил-1-окси-2-бензамидо-3-бензоилоксипропан (**XII**). К р-ру 10,6 *г* **I** в 20 *мл* CH_3COOH при 20° прибавлено за 2 мин. 10 *мл* CH_3COCl и после нагревания до 50° выделено 15,5 *г* хлоргидрата **II**, т. пл. 195—196° (разл.), $[\alpha] D + 18°$ (*c* 2; вода). Р-р 14,75 *г* хлоргидрата **II** в 90 *мл* воды обработан при 10° 3,76 *г* $NaHCO_3$, получено 12,4 *г* **III**, т. пл. 104—108° (диморфная форма, т. пл. 132—134°), $[\alpha] D - 7°$ (*c* 5; 50%-ный сп.)). К р-ру 79 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в в 300 *мл* воды и 100 *мл* конц. H_2SO_4 при —5° за 30 мин. прибавлен р-р 58,7 *г* **III** в 300 *мл* ацетона и 40 *мл* лед. CH_3COOH; через 1 час (0°) р-р вылит в 1 *л* воды; получено 38,9 *г* **IV**, т. пл. 147—148°, $[\alpha] D + 21°$ (*c* 2; хлф.); из маточного р-ра выделено 8,5 *г* *п*-нитробензойной к-ты (**XIII**). Из смеси 27,2 *г* **IV** и 60 *мл* 5 н. HCl после нагревания (20 мин., 100°) и охлаждения до 60° выпало 1,84 *г* *п*-нитрофенилметилдикетона (**XIV**), т. пл. 94—97° (из сп.); из маточного р-ра при сильном охлаждении выделено 19,1 *г* хлоргидрата **V**, т. пл. 203—204° (разл.; из сп.), $[\alpha] D - 59°$ (*c* 2; 1 н. HCl). Строение **XIV** доказано образованием его из **V**, а также из **IX** (см. ниже) нагреванием с HCl, окислением **XIV** HJO_4 до **XIII**, восстановлением $NaBH_4$ в 1-*п*-нитрофенил-1,2-диоксипропан с дальнейшим окислением последнего HJO_4 в CH_3CHO и *п*-нитробензальдегид. Действием 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ на водн. р-р 1 *г* **V** в присутствии 0,6 *г* CH_3COONa получено 0,83 *г* **VI**, т. пл. 150—151°, $[\alpha] D - 20°$ (*c* 2; сп.). Из 4,7 *г* **VI** и 7,5 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 50 *мл* *изо*-C_3H_7OH (7 час. кипячение) образовалось 1,4 *г* **VII**, т. пл. 164—166° (из этилацетата). Действием 5%-ным HCl (1,5 часа, 100°) **VII** (1,12 *г*) превращен в DL-I, выход 0,68 *г*, т. пл. 139—141°. Рацемизация **VI** легко наступает при действии CH_3COONa в CH_3COOH или пиридина в абс. спирте (~20°, 12 час.) с образованием DL-**VI**, т. пл. 167—168° (разл.). В аналогичных опытах из **IV** получен **IX**, т. пл. 124—126° (из сп.). **IX** также образовался из **VI** при действии $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Однако, из 1-фенил-2-ацетамидо-3-ацетоксипропанона-1 в этих условиях образовался 1-фенил-2-ацетамидо-3-ацетоксипропанон-1, т. пл. 88—90° (из эф.). Действием 5,5 *мл* C_6H_5COCl в пиридине и $CHCl_3$ на 5 *г* **I** получен 4,1 *г* L-(+)-*трео*-1-*п*-нитрофенил-1-окси-2-бензамидо-3-бензоилоксипропана (**XV**). т. пл. 175—176° (из сп.), $[\alpha] D + 24°$ (*c* 2; хлф.). Р-р 12,6 *г* **XV** в 180 *мл* $CHCl_3$ обработан (15 мин., 20°) р-ром 15,9 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 68 *мл* воды, 21 *мл* конц. H_2SO_4 и 3,7 *мл* CH_3COOH; через 2 часа выделено 4.76 *г* **VIII**, т. пл. 142—143° (из сп.), $[\alpha] D + 16°$ (*c* 2; хлф.). При

действии CH_3COONa в CH_3COOH, CH_3ONa или пиридина **VIII** превращен в **X**, т. пл. 141—142° (из сп.). **X** также получен из 1-*n*-нитрофенил-2-бензамидо-3-оксипропанона-1 и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Из 1 *г* **VIII**, при восстановлении по Меервейну аналогично **VI**, получено 0,26 *г* **XII**, т. пл. 188—189° (из сп.), $[\alpha] D + 38°$ (*c* 1; пиридин). В тех же условиях из 6 *г* **IV** образовалось 1,5 *г* **XI**, т. пл. 190—192° (из сп.), $[\alpha] D + 9°$ (*c* 1; диоксан), а из DL-**IV** — DL-**XII**, т. пл. 185—186° (из сп.), который также получен из DL-*эритро*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропана действием C_6H_5COCl в пиридине с $CHCl_3$. Р-р 1 *г* **XI** в 3 *мл* $SOCl_2$ через 1 час при 20° вылит в 7 *мл* воды и смесь нагрета (1 час, 100°); выделено 0,4 *г* **I**, т. пл. 162—163° (из воды), $[\alpha] D + 28°$ (*c* 1; 1 н. HCl). К р-ру 3,36 *г* **IV** в 30 *мл* $CHCl_3$ при —10° прибавлено 120 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH в CH_3OH; через 1,5 часа после нейтр-ции CH_3COOH выделено 2,74 *г* 1-*n*-нитрофенил-2-ацетамидо-3-метоксипропанона-1, т. пл. 142—143° (из сп.), который при восстановлении по Меервейну превращен в 1-нитрофенил-1-окси-2-ацетамидо-3-метоксипропан (**XVI**), т. пл. 114—115° (разл.; из сп.). Из **XVI** при кипячении с 5%-ной HCl получен хлоргидрат 1-*n*-нитрофенил-1-окси-2-амино-3-метоксипропана, т. пл. 248—250° (разл.) (основание, т. пл. 102°). При гидрировании 3,35 *г* **I** в 60 *мл* абс. спирта (0,5 *г* Pd / C в 20 *мл* сп., 1,25 часа) образовалось 2,25 *г* L-(+)-*трео*-1-*n*-аминофенил-2-амино-1,3-диоксипропана, т. пл. 134—135° (из сп.), $[\alpha] D + 40°$ (*c* 1; 1 н. HCl). При дезаминировании последнего (HNO_2, H_3PO_2) получен L-(+)-*трео*-1-фенил-2-амино-1,3-диоксипропан, т. пл. 111—113°, $[\alpha] D + 38°$ (*c* 1; 1 н. HCl).

А. Берлин

63652. **Исследования в области хлорамфеникола. IV. Новый синтез хлорамфеникола. Габор, Коллонич, Хайош** (Untersuchungen auf dem Gebiete des chloramphenicols, IV. Eine neuere synthese des chloramphenicols. Gábor V., Kollonitsch J., Hajós A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 10, № 1-3, 239—244 (нем.; рез. русск., англ.)

Предложен новый синтез хлорамфеникола (хлоромицетина) (**I**) по следующей схеме: $C_6H_5CH{=}CHCH_2OCH_3$ (**II**) → *эритро*-1-фенил-2-бром-1,3-диметоксипропан (**III**) → *трео*-1-фенил-2-амино-1,3-диметоксипропан (**IV**) → *трео*-1-фенил-2-ацетамидо-1,3-диметоксипропан (**V**) → *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамидо - 1,3-диметоксипропан (**VI**) → *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-диметоксипропан (**VII**) → L (+)-**VII** → (+)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-диоксипропан (**VIII**). Строение **V** доказано идентичностью с в-вом, полученным при метилировании *трео*-1-фенил-2-ацетамидо-1,3-диоксипропана (Long, Troutman, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2469) $CH_3J + Ag_2O$ в ацетоне. Из *рац* (?)-**VIII** и этилового эфира 1,1-дихлорацетоуксусной к-ты (**IX**) или 3,3-дихлор-**IX** получают *рац*-**I**. К смеси 100 *г* **II**, 800 *мл* CH_3OH и 81 *г* PbO прибавляют (∼0°, 2 часа) 108 *г* Br_2, размешивают 30 мин., фильтрат насыщают H_2S, фильтруют, отгоняют CH_3OH и получают 132,5 *г* **III**, т. кип. 122—124°/3 *мм*. 40 *г* **III**, 80 *мл* абс. спирта, 60 *мл* жидкого NH_3 и 2 зернышка KJ нагревают (автоклав, 180—190°, 35 час.), упаривают, остаток (38,23 *г*) размешивают с разб. HCl, примеси извлекают $CHCl_3$, водн. слой подщелачивают и экстрагируют $CHCl_3$ **IV**, т. кип. 109—110°/3 *мм*; N-*n*-нитробензоильное производное, т. пл. 129—130°. Из 5 *г* **IV** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (50°, 1,5 часа) получают 4,19 *г* **V**, т. пл. 97—98° (из этилацетата). 2 *г* **V** вносят (—2 + 2°, 10 мин.) в смесь 10 *мл* дымящей HNO_3 и 3,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и через 15 мин. выделяют 2,02 *г* **VI**, т. пл. 129—130°. 5,1 *г* **VI** в 50 *мл* 5 н. HCl нагревают (∼100°, 8 час.), извлекают $CHCl_3$, при ∼0° прибавляют 27 *мл* 10 н. NaOH и $CHCl_3$ экстрагируют **VII** (масло), выход 3,9 *г*. 3,9 *г* **VII** и 6,1 *г* дибензоил-*d*-винной к-ты (**X**) растворяют при нагревании в 150 *мл* абс. спирта, через 12 час. (∼20°), получают 7,58 *г* соли **X** с *L* (+)-**VII**, т. пл. 194—195° (разл.; дважды из абс. сп.), $[\alpha]D$ —60° (*c* 1; в 30%-ном сп.). К р-ру 1,4 *г* соли в 11 *мл* воды прибавляют при ∼0° 3 *мл* 2 н. NaOH и L (+)-**VII** извлекают $CHCl_3$, выход 0,57 *г*, т. пл. 90—94°, $[\alpha]D$ +44° (*c* 1; в сп.). Аналогично с дибензоил-*l*-винной к-той может быть получена *D* (—)-форма. 0,5 *г* L-(+)-**VII** в 6 *мл* 50%-ной HBr нагревают (100°, 2 часа), прибавляют 12 *мл* воды, пропускают 1 час струю CO_2, извлекают $CHCl_3$, подщелачивают и $CHCl_3$, а затем этилацетатом экстрагируют **VIII**; бензоильное производное, т. пл. 146—149°, которое при расщеплении 1 н. HCl дает чистый **VIII**, т. пл. 163—164°, $[\alpha]D$ +28° (*c* 2; в 1 н. HCl). 3,37 *г рац* (?)-**VIII** и 1,6 *мл* **IX** в 60 *мл* сухого диоксана кипятят 2,5 часа, упаривают в вакууме и извлекают этилацетатом рацемич. **I**. Аналогично проводят р-цию с 3,3-дихлор-**IX** (кипячение 1 час.).

Б. Дубинин

63653. **О дестиобензилпенициллоиновых кислотах. Сообщение II. Ромео, Скимберни** (Sugli acidi detiobenzilpenicilloici. Nota II. Romeo Aurelio, Schimberni Anna Maria), Ann. chimica, 1957, 47, № 2, 135—141 (итал.)

В продолжение предыдущей работы (см. РЖХим, 1957, 51410) приготовлены изомерные Lα-(**I**), Lγ-(**II**), Dα-, Lγ-(**III**) и Dγ-, Lα-(**IV**) дестиобензилпенициллоиновые к-ты (ДБК). Сняты рентгенограммы **II**, ранее полученной (см. ссылку выше) и природной Dα-ДБК, **II** и **III**, которые подтвердили, что **III** является рацематом. Из смеси 2,4 *г* метилового эфира α-фенилацетамидоакриловой к-ты (**V**) и 5,6 *г* метилового эфира L-валина в 20 *мл* 90%-ного CH_3OH (20°, 96 час.) образуется диметиловый эфир (ДМЭ) **I**, т. пл. 85—86° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —37,1° (*c* 1,06%; 0,5 н. HCl); в маточном р-ре ДМЭ**II**. Кипячением 0,39 *г* ДМЭ**I** в 10 *мл* спирта с 2,3 *мл* 1 н. NaOH получают **I**, выход 0,11 *г*, т. пл. 172—173° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —23,8° (*c* 1,09%; 0,5 н. HCl); аналогично омылением 0,8 *г* ДМЭ**II** получено 0,1 *г* **II**, т. пл. 174—176° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +35,4° (*c* 0,96%; 0,5 н. HCl). При использовании метилового эфира DL-валина тем же путем получены: ДМЭ**IV**, т. пл. 75—77° (из эф.-петр. эф.), и ДМЭ**III**, масло, и из них омылением **IV**, т. пл. 179—180° (из CH_3OH-эф.), и **III**, т. пл. 194—196° (из сп.). При р-ции **V** с этиловым эфиром DL-валина (15 дней), образуется смешанный метилоэтиловый эфир Dγ-, Lα-ДБК, т. пл. 77—78° (из эф.-петр. эф.).

Л. Яновская

63654. **Синтез пенициллина V. Ньютон** (Synthesis of penicillin V. Newton G. F.), Nature, 1957, 179, № 4566, 892—893 (англ.)

Краткий обзор. Библ. 10 назв. В. Ш.

63655. **Актиномицины. (Антибиотики из актиномицетов. Сообщения XXXIV, XXXV, XXXVI). Сообщение XV. Расщепление актиномицинов J_1, C_2, C_3 и X_2 в деспептидоактиномицин. Брокман, Фовинкель. Сообщение XVI. Строение деспептидоактиномицина. Брокман, Муксфельдт. Сообщение XVII. Синтез деспептидоактиномицина. Брокман, Муксфельдт.** (Actinomycine [Antibíotica aus actinomyceten XXXIV, XXXV, XXXVI. Mitteilung]. Abbau der Actionomycine J_1, C_2, C_3 und X_2 zu desseptido-actinomycin. XV. Mitteilung. Brockmann Hans, Vohwinkel Kurt. Die Konstitution des despeptido-actinomycins. XVI. Mitteilung. Brockmann Hans, Muxfeldt Hans. Die synthese des Despeptido-actinomycins. XVII. Mitteilung. Brockmann Hans, Muxfeldt Hans), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1373—1379; 1379—1397; 1397—1402 (нем.)

XV. Установлено, что при гидролитич. расщеплении актиномицина (**I**) J_1, C_2, C_3 и X_2 $Ba(OH)_2$ выделен

один и тот же деспептидо-I (II), так как все полученные из них диацетаты имели т. пл. 190—191°, их смешанные пробы не давали депрессии т-ры плавления друг с другом и ИК-спектры показали полное совпадение. На основании этого сделан вывод, что и структуры их хромофоров идентичны. Описано получение следующих производных II: диацетатперхлорат, т. пл. 158°; триацетат, т. пл. 181° (из бзл.-петр. эф., 4 : 1), трибензоат, т. пл. 223—225° (из бзл.-CH_3OH, 4 : 1), а при восстановительном ацетилировании пентаацетат дигидро-II (III) ($Pd/BaSO_4$), т. пл. 249—251° (из ацетона-петр. эф.), и тетрацетат дигидродезокси-II (IV) (Zn-пыль), т. пл. 234—235° (из бзл.).

XVI. Продолжалось дальнейшее исследование II, которое привело к установлению его строения. Описано получение из II: триметилового эфира (V) (с CH_3J и Ag_2O в CH_3OH), т. пл. 168°; монометиловый эфир (из V и Na_2CO_3), т. пл. 215—216°; нитро-II, т. пл. 250° (разл.); дигидро-II (при кипячении с HJ и красным P), т. пл. 280: (разл.), который легко окисляется во II; III (действием $SnCl_2$); тетраацетата дигидро-II (с $SnCl_2$), т. пл. 272—275: (из бзл.), и тетраметилового эфира дигидро-II (при кипячении с $Na_2S_2O_6$, $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3), т. пл. 183—184°. Полученные данные указывают на наличие во II двух OH-групп и 2 атомов O, принадлежащих хиноидному кольцу. Полученные при потенциометрич. титровании (ПГ) II в 50%-ном $HCON(CH_3)_2$ три переломные точки со значениями p*K* 4,8, 8,2 и 12,1, и образование с *о*-фенилендиамином продукта конденсации, т. пл. 240° (разл.) (триацетат, т. пл. 258°), при сопоставлении с 2-оксинафтохиноном (1,4) (p*K* 4,65) позволило установить в хиноидном кольце II наличие OH-группы. Индифферентность II по отношению к метанольной HCl и образование CHJ_3 при окислении KOJ позволяет допустить в хиноидном кольце наличие CH_3-группы (сопоставление с производными нафтохинона-1,4). При перегонке с Zn-пылью II образует соединение с т. пл. 121—122°, идентичное синтетически полученному 3,6-диметилакридину (VI) и отличное от 2,6-диметилакридина (VII). Таким образом был установлен основной скелет II. Положение второй OH-группы, которое еще оставалось неясным, было установлено, исходя из следующих данных: V с 2 н. Na_2CO_3 легко омыляется в монометиловый эфир (VIII), т. пл. 215—216°, ПТ которого дало значения p*K* 4,3 и 8,4. При сопоставлении с акридонхиноном-(1,4) (p*K* 7,45) сделан вывод, что значение p*K* 8,4 принадлежит NH-группе II и что V является эфиром енольной формы O=C ⟨ ⟩ NH-группировки. Отсутствие в VIII положительной р-ции с $(CH_3COO)_2Pb$ подтверждает наличие эфирной группы в ароматич. кольце (АК). OH-группа в АК может находиться только в положении 5 или 7, ибо только эти производные акридонхинона-(1,4) дают положительную р-цию с $(CH_3COO)_2Pb$. Спектроскопич. исследованиями большого числа метокси- и метилакридонов получены данные в пользу положения 5. Таким образом II является 2,5-диокси-3,6-диметилакридонхиноном-(1,4). Синтез VI был осуществлен конденсацией 2-амино-4-метилбензойной к-ты (IX) с 1-йод-2-метокси-3-метилбензолом (X) с последующим замыканием полученной 6′-метокси-5,5′-диметилдифениламинкарбоновой-2 к-ты (XI) в 4-метокси-3,6-диметилакридон (XII). Последний HBr омыляют в 4-окси-3,6-диметилакридон (XIII), который с Zn-пылью дает VI. Аналогично из IX и *п*-бромтолуола (XIV) получен VII. 4 *г* K-соли IX, 4 *г* XIV, 4 *г* безводн. измельченного K_2CO_3, 100 *мг* Cu-пыли и 100 *мг* CuCl нагревают в 10 *мл* $C_5H_{11}OH$ 3 часа при 150°, $C_5H_{11}OH$ и XIV отгоняют с водяным паром, подкисляют, получают 4′,5-диметилдифениламинкарбоновую-2 к-ту (XV), выход 44%, т. пл. 176—178° (из CH_3OH-воды). 2 *г* XV в 20 *мл* горячей полифосфорной к-ты нагревают 1 час ~100°, разбавляют 200 *мл* воды, получают 2,6-диметилакридон (XVI), выход 90%, т. пл. 324—326° (из CH_3OH). К 1 *г* XVI в 100 *мл* 4%-ной KOH в CH_3OH и 10 *мл* воды при кипячении прибавляют по 3 *г* амальгамированной Al-фольги 1 час, фильтрат упаривают в вакууме, остаток суспендируют в 100 *мл* кипящей 10%-ной H_2SO_4, выливают в 5 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 50 *мл* воды, немного кипятят, охлаждают, отфильтровывают, растворяют в 50 *мл* 1%-ной KOH в CH_3OH и смешивают горячий р-р с водой, получают VII, выход 70%, т. пл. 175° (из CH_3OH-воды). 4 *г* K-соли IX, 5,5 *г* X, 4 *г* безводн. K_2CO_3, 100 *мг* Cu-пыли и 100 *мг* CuCl в 10 *мл* $C_5H_{11}OH$ нагревают 2 часа при 150—160° и выделяют, как описано для XV, получают XI, выход 67%, т. пл. 185—186°. 1,8 *г* XI в 20 *мл* горячей полифосфорной к-ты нагревают 1 час при ~ 100°, разбавляют водой, отфильтровывают, растворяют в 40 *мл* горячего пиридина, разбавляют 100 *мл* горячего CH_3OH и XII высаживают горячей водой, выход 77%, т. пл. 260—261°. 1 *г* XII с 50 *мл* 48%-ной HBr и 20 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час., разбавляют 200 *мл* воды, получают XIII, выход 88% (возгонкой в высоком вакууме при 250°). Все т-ры плавления исправлены.

XVII. Установленное строение II окончательно подтверждено его синтезом. 6′-нитро-6,3′,4′-триметокси-5,5′-диметилдифениламинкарбоновую-2 к-ту (XVII), полученную конденсацией 2-хлор-3-метокси-4-метилбензойной к-ты (XVIII) с 2,3-диметокси-6-нитро-5-аминотолуолом (XIX), циклизуют в 4-нитро,1,2,5-триметокси-3,6-диметилакридон (XX), который восстанавливают в 4-амино-1,2,5-триметокси-3,6-диметилакридон (XXI), а затем последовательно деметилируют и окисляют во II. Полученный диацетат II идентичен природному. 10 *г* 2-амино-3-метокси-4-метилбензойной к-ты растворяют в 20 *мл* горячей 20%-ной HCl, быстро охлаждают, диазотируют при 0—5° с 3,8 *г* $NaNO_2$ в 25 *мл* воды. Р-р из 3,2 *г* $CuCl_2$, 1,6 *г* Cu и 15 *мл* конц. HCl выливают на лед и смешивают с вышеописанным диазораствором, получают XVIII, выход 45%, т. пл. 134—135° (из CH_3OH-воды). К 5 *г* K-соли XVIII, 5 *г* XIX в 7 *мл* горячего *изо*-$C_5H_{11}OH$ прибавляют 5 *г* K_2CO_3, 100 *мг* Cu, 100 *мг* CuCl, нагревают 2,5 часа при 150°, удаляют спирт с водяным паром, фильтрат подкисляют, получают XVII, выход 28%, т. пл. 212—213° (из CH_3OH-воды). 2 *г* XVII в 50 *мл* 15%-ной полифосфорной к-ты в лед. CH_3COOH нагревают 10 мин. при ~ 100°, разбавляют водой, получают XX, который в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-ацетоном (10 : 1), выход 82%, т. пл. 195—197° (из CH_3OH-воды). 1 *г* XX в 20 *мл* C_6H_6-CH_3OH (1 : 1) восстанавливают со скелетным Ni, фильтрат упаривают в вакууме при 40°, получают XXI, выход 85%, т. пл. 183—188° (разл.; возгонкой в высоком вакууме при 130°). 700 *мл* XXI кипятят 3 часа с 30 *мл* 48%-ной HBr, охлаждают, осадок растворяют в 100 *мл* CH_3OH, прибавляют 50 *мл* 0,1 н. NaOH, окисляют воздухом 3 часа, подкисляют разб. HCl, центрифугируют, осадок смешивают с 200 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* 48%-ной HBr, кипятят 2 часа, выливают на 1 *л* воды, экстрагируют $CHCl_3$, фильтруют через колонку силикагеля, вымывают $CHCl_3$-ацетоном (5 : 1). Фильтрат красной зоны упаривают до 30 *мл*, получают II, выход 43%, т. пл. 230° (разл.). Сообщение XIV см. РЖХим, 1956, 36007. М. Линькова

63656. **Оптически активные аминоальдегиды. II. Получение циклических ацеталей четвертичных аминоальдегидов; данные по стереоспецифичности мускариновой активности. Баленович, Брегант, Галиян, Штефанац, Шкарич** (Optically active amino aldehydes. II. Preparation of cyclic acetals of quaternary amino aldehydes; contribution to the know-

ledge of the stereospecificity of muscarinic activity. Balenović K., Bregant N., Galijan T., Stefanac Z., Škarić V.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 1, 115—118 (англ.)

Восстановлением хлорангидридов N-фталил-α-аминокислот получен ряд N-фталил-α-аминоальдегидов $C_6H_4(CO)_2NCRCHO$ (I), превращенных в циклич. этиленацетали $C_6H_4(CO)_2NHCRCHOCH_2CH_2O$ (II). Отщеплением фталильной группы из II получены ацетали аминоальдегидов $H_2NCRHCHOCH_2CH_2O$ (III), переведенные в четвертичные аммониевые соли $(CH_3)_3N^+CHRCHOCH_2CH_2O$ (IV). Аналогичным образом, исходя из β-аланина, получено соответствующее β-аминопроизводное $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2CHOCH_2CH_2O$ (V). **IV** и **V** обладают заметной мускариновой активностью (МА), причем она больше, чем у соответствующих альдегидов. L- и D-изомеры IV ($R = CH_3$) не обнаруживают заметного отличия в МА (110 000 и 170 000 мускариновых единиц); наибольшей МА обладает **V** (340 000 мускариновых единиц). I получены описанным методом (РЖХим, 1954, 14579). Некоторые I для выделения из продуктов р-ции переводились конденсацией с N, N-дифенил-1,2-диаминоэтаном (VI) в тетрагидроимидазольные производные $C_6H_4(CO)_2NCRCHN(C_6H_5)CH_2CH_2NC_6H_5$ (VII), из которых кипячением с *п*-толуолсульфокислотой в C_6H_6 легко могут быть регенерированы I. Получены следующие I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С, [α] *D*, производные, их т. пл. в °С); C_2H_5, 62, 106—108 (из CH_2Cl_2-петр. эф.), —; $(CH_3)_2CH$ (DL), 61, 60 (из CH_2Cl_2-петр. эф.), —; $(CH_3)_2CH$ (L), 95, масло, $[\alpha]^{23}D$ —47,3±1° (*c* 5,4; бзл.); семикарбазон, 223 (из CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон, 133—134 (из сп.), **VII**, 130—131 (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$—29,1±0,6° (*c* 0,55; бзл.); $(CH_3)_2CHCH_2$ (DL), 87, 60 (из бзл.); $(CH_3)_2CHCH_2$ (L), 80, масло $[\alpha]^{19}D$ — 40,2 ± 2° (*c* 5,17; бзл.); семикарбазон, 182—183 (из CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон, 165—167 (из сп.); диэтилацеталь, т. кип. 130—135°/0,03 *мм*, $[\alpha]^{20}D$—15,2 ± 0,3° (*c* 3,62; бзл.); CH_3OCH_2 (DL), 49, масло, VII, 154,5 (из сп.); $C_2H_5OCH_2$ (DL), 28,4, масло, семикарбазон, 196,5 (из CH_3OH). Из β-фталимидопропионилхлорида аналогично получен β-фталимидопропиональдегид (VIII), а из него с VI — 1,3-дифенил-2-(2-фталимидоэтил)-тетрагидроимидазол (IX), т. пл. 148° (из CH_3OH). 0,03 моля L-I ($R = CH_3$), 7,5 *мл* этиленгликоля и 0,2 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 300 *мл* C_6H_6 медленно перегоняют в течение 5 час., промывают водой и упариванием выделяют L-II ($R = CH_3$), выход 96%, т. пл. 93° (из CH_2Cl_2-петр. эф., 1:1), $[\alpha]^{22}D$ + 23,0 ± 0,2° (*c* 2,5; бзл.). Аналогично получены следующие II (перечисляют R, т. пл. в °С): CH_3 (D), 95 (из CH_2Cl_2-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ — 21,0 ± 0,3° (*c* 2,85; бзл.); C_2H_5 (DL), 60—62 (из петр. эф.); $(CH_3)_2CH$ (DL), 81 (из CH_2Cl_2-петр. эф.); $(CH_3)_2CH$ (L), 30 (из CH_2Cl_2-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$—4,7±0,1° (*c* 7,07; бзл.); $(CH_3)_2CHCH_2$, т. кип. 125—130°/0,03 *мм*; $C_2H_5OCH_2$, 54, т. кип. 125—130°/0,004 *мм*. **II** могут быть получены также исходя из соответствующих **VII**. Кипячением 0,05 моля **IX**, 12,5 *мл* этиленгликоля, 0,1 моля бензолсульфокислоты с 900 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* воды и медленной перегонкой (8 час.) получают этиленацеталь **VIII**, выход 50%, т. пл. 113—115° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). 0,03 моля этиленацеталя **VIII**, 0,035 моля 1 *М* спирт. р-ра гидразингидрата и 60 *мл* спирта кипятят 3 часа, фильтруют, прибавляют CH_2Cl_2 и вновь фильтруют; из фильтрата выделяют этиленацеталь β-аминопропионового альдегида (X) т. кип. 70—75°/18 *мм*. Аналогично получены следующие **III** (перечисляются R, т. кип. в °С / *мм*, $[\alpha]^{20}D$, т. кип. пикрата в °С): CH_3 (L), 65—75/18, +16,3±1,1° (*c* 1,32: 0,1 н. HCl), 207 (из CH_3OH); CH_3 (D), 65—70/18, — 15,9 ± 0,3° (*c* 1,59; 0,1 н. HCl), 210 (из CH_3OH); C_2H_5 (DL), 70—71/18, —, 201 (из этилацетата-петр. эф.); $(CH_3)_2CH$ (DL), 80—85/12, —, 184 (из этилацетата-петр. эф.); $(CH_3)_2CH$ (L), —, —, 186 (из этилацетата-петр эф.); $(CH_3)_2CHCH_2$ (DL), 75—80/15, —, 169—170 (из этилацетата-петр. эф.); CH_3OCH_2, —, —, 214 (из этилацетата); $C_2H_5OCH_2$, 95—100/15, 150 (из этилацетата-петр. эф.). **IV** получены из **III** по Фишеру (Ber., 1893, 26, 464); ниже перечисляются т. пл. в °С; CH_3 (выход 80,7%), 221—222 (из абс. сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ — 15,2 ± 0,4° (*c* 1,22; вода); CH_3 (D), 219—220 (из абс. сп.), $[\alpha]^{18}D$ + 14,1 ± 0,2° (*c* 1,03; вода); C_2H_5 (DL), 187 (из абс. сп.-петр. эф.), $(CH_3)_2CH$ (DL), 160—161 (из ацетона), $(CH_3)_2CH$ (L), 184—185 (из абс. сп.-эф.), $[\alpha]^{24}D$ + 10,5 ±0,8° (*c* 2,37; вода); $(CH_3)_2CHCH_2$ (DL), 191 (из абс. сп.-петр. эф.): CH_3OCH_2 (DL), 181—182 (из абс. сп.-петр. эф.); $C_2H_5OCH_2$ (DL), 144 (из абс. сп.-эф.). Аналогично из **X** получен **V**, выход 68%, т. пл. 235° (осажден из спирт. р-ра эф.).

С. Аваева

63657. **Синтезы аминоалкилглиоксальных производных III. Аминоалкилглиоксальные производные α-аминомасляной кислоты и валина. Баленович, Шкарич, Дворник** (Synthesis of aminoalkylglyoxal derivatives III. Aminoalkylglyoxal derivatives of α-aminobutyric acid and valine. Balenović Škarić V., Dvornik D.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 4, 231—238 (англ.; рез. сербохорв.)

DL -α-Аминомасляная к-та (I) и DL -валин превращены в соответствующие фталимидоалкилглиоксальные производные $C_6H_4(CO)_2NCH(R)COCHO$, где $R = C_2H_5$ (II) и $(CH_3)_2CH$ (III), охарактеризованные в виде производных хиноксалина и этиленмеркапталей. II переведен в диэтилацеталь $C_6H_4(CO)_2NCH(CH_2CH_3)COCH(OC_2H_5)_2$ (IV), который восстановлен до оксиацеталя $C_6H_4(CO)_2NCH(C_2H_5)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$ (V). Восстановлением II получен гликоль $C_6H_4(CO)_2NCH(C_2H_5)CH(OH)CH_2OH$ (VI). II при действии N,N-дифенил-1,2-диаминоэтана образует DL -1,3-дифенил - 2 - (α - фталимидобутироил) - тетрагидроимидазол $C_6H_4(CO)_2NCH(CH_2CH_3)COCHN(C_6H_5)CH_2CH_2NC_6H_5$ (VII). 75 *г* свежеперегнанной DL -α-броммасляной к-ты растворяют в 1,5 *л* 25%-ного NH_4OH, через 30 час. (∼ 20°) р-р выпаривают досуха и NH_4Br экстрагируют абс. CH_3OH. Выход I 72—73,5%, т. пл. 283—285° (разл.). 0,363 моля I и 0,37 моля фталевого ангидрида нагревают 1 час при т-ре бани 150—160°; полученная α-фталимидомасляная к-та (VIII) кристаллизуется после обработки C_6H_6, выход 96—99%, т. пл. 96,5—98° (из бзл.). Кипячением **VIII** с $SOCl_2$ получают хлорангидрид **VIII**, выход 78—81%, т. кип. 181—185°/12 *мм*, т. пл. 63° (из петр. эф.). Хлорангидрид **VIII** прибавляют к эфир. р-ру CH_2N_2, получают D,L -1-диазо-3-фталимидопентанон-2 (IX), выход 78%, т. пл. 117—188,5° (разл.; из этилацетата). 1 *г* **IX** кипятят 2 часа с 20 *мл* лед. CH_3COOH, выделяют после упаривания в вакууме DL -1-ацетокси-3-фталимидопентанон-2, выход 100%, т. кип. 125°/0,01 *мм*. К суспензии 0,065 моля **IX** в 60 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям при перемешивании 18 *мл* 48%-ной HBr; через 1 час прибавляют 700 *мл* воды и оставляют на ∼ 12 час. Выход DL-1-бром-3-фталимидопентанона-2 (X) 99%, т. пл. 118,5° (из водн. ацетона). 0,068 моля **X** кипятят 15 мин. с 90 *мл* абс. пиридина; выпадает бромид N-(2-оксо-DL -3-фталимидопентил-(1))-пиридина (XI), выход 94%, т. пл. 221° (из абс. сп.). К смеси р-ра 0,042 моля **XI** в 42 *мл* воды и 12 *мл* спирта с р-ром 0,042 моля *п*-нитрозодиметиланилина в 200 *мл* спирта прибавляют (15 мин.) при перемешивании при —5° 0,042 моля 1 н. NaOH. Через 30 мин. выпадает α-(2- -фталимидобу-

тирил)-N-(*п*-диметиламинофенил)-нитрон $C_6H_4(CO)_2$-$NCH(C_2H_5)COCH = N(\rightarrow O)C_6H_4N(CH_3)_2$-*п* (**XII**), выход 88,5%, т. пл. 132—133° (из сп.). Суспензию 0,015 моля **XII** в 12 *мл* воды встряхивают с 45 *мл* 5 н. H_2SO_4 и 45 *мл* эфира, водн. слой экстрагируют эфиром. Эфир. р-ры промывают 5 н. H_2SO_4 и водой; перегонкой выделяют **II**, выход 71—83%, т. кип. 110°/0,01 *мм*. 1,2 *г* **II**, 1,5 *г* ортомуравьиного эфира и 50 *мг* NH_4Cl в 4 *мл* абс. спирта оставляют на 7 дней, затем прибавляют 1 каплю 25%-ного NH_4OH и 20 *мл* воды. Экстракцией эфиром выделяют **IV**, выход 70%, т. кип. 100°/0,01 *мм*; очищен переосаждением из CH_2Cl_2 + петр. эфир и хроматографией на Al_2O_3 из р-ра в C_6H_6. 0,45 *г* **II**, 5*мл* CH_3COOH и 1 *экв* *о*-фенилендиамина кипятят 2 часа, прибавлением воды осаждают 2-(α-фталимидопропил)-хиноксалин, выход 68%, т. пл. 99—100° (из сп.). Р-р 1 *г* **II** и 1 *мл* этандитиола в 3%-ном р-ре безводн. HCl в 13,5 *мл* диоксана оставляют на 4 дня и затем упаривают, получают бисэтиленмеркапталь **II**, выход 80,6%, т. пл. 156—157° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). К р-ру 0,5 *г* **II** в 2 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 5,3 *г* 1,2-дианилиноэтана в 100 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 50%-ной CH_3COOH; смесь нагревают 5 мин. при 60°. Через ~12 час. отфильтровывают **VII**, выход 56%, т. пл. 135,5—137° (из сп.). Каталитич. гидрированием спирт. р-ра **IV** получают **V**, т. кип. 105—110°/0,01 *мм*. Гидрированием спирт. р-ра **II** над Pt (из PtO_2) получают **VI**, масло, переосаждено из CH_2Cl_2-петр. эфира. К р-ру 0,057 моля DL-диазо-3-фталимидо-4-метилпентанона-2 в 75 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям при охлаждении 14,5 *мл* 48%-ной HBr, перемешивают 1 час при ~20° и прибавлением 820 *мл* воды выделяют DL-1-бром-3-фталимидо-4-метилпентанон-2 (**XIII**), выход 72%, т. пл. 84—87° (из CCl_4-петр. эф.). К мелкоразмельченному **XIII** прибавляют 0,63 моля абс. пиридина, нагревают до 120° и оставляют на ~12 час. при ~20°. Осадок промывают петр. эфиром, получают бромид N-4-метил-2-оксо-DL-3-фталимидопентил-(1)-пиридина (**XIV**), выход 71,2%, т. пл. 232—235° (разл.; из абс. сп.). К суспензии 0,03 моля **XIV** в 42 *мл* воды и 9 *мл* спирта приливают р-р 4,47 *г* *п*-нитрозодиметиланилина в 150 *мл* спирта, охлаждают до —10°, прибавляют постепенно 0,04 моля NaOH в 29 *мл* воды и перемешивают 0,5 часа при —10°; выход α-(фталимидо-DL-валил)-N-(*п*-диметиламинофенил)-нитрона (**XV**), 79,4%, т. пл. 145—153° (разл.; из абс. сп.-петр. эф.). 0,039 моля **XV** встряхивают с 3,5 *мл* воды и 15 *мл* 25%-ной H_2SO_4, экстрагируют эфиром **III**, выход 88,6%, очищают хроматографией на Al_2O_3 из р-ра в C_6H_6, т. кип. 150—170°/0,04 *мм*. 0,73 моля **III** кипятят 1,5 часа с 2 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *экв* *о*-фенилендиамина, прибавляют 20 *мл* воды, осадок отделяют, фильтрат вновь разбавляют водой и охлаждают. Полученные осадки растворяют в 10 *мл* ацетона и обрабатывают углем. Упариванием получают 2-(α-фталимидо-β-метилпропил)-хиноксалин, т. пл. 85—87° (из абс. сп.); сублимирует при 150—170°/0,04 *мм*. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 35944. С. Аваева

63658. Синтезы α,α'-диаминоглутаровой кислоты. **Хельман, Лингенс, Фольц** (Synthesen der α,α'-Diamino-glutarsäure. Hellmann Heinrich, Lingens Franz, Folz Edith), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2433—2436 (нем.)

Диаминоглутаровая к-та (**I**) получена с 68% выходом конденсацией йодметилата диметиламинометилацетамидомалонового эфира (**II**) с натрийацетамидомалоновым эфиром (**III**) с последующим полным гидролизом и декарбоксилированием продукта конденсации. Обсуждается механизм р-ции. Удобным методом синтеза **I** является превращение α,α'-диазидоглутарового эфира при помощи трифенилфосфина в дифосфиминоглутаровый эфир с последующим гидролизом **III** до **I**. Попытки получить метилен-*бис*-ацетамидомалоновый эфир (**IV**) конденсацией ацетамидомалонового эфира (**V**) с формальдегидом или метилен-*бис*-диэтиламином не удались. Р-ция CH_2J_2 с **III** приводит к **IV**; **IV** не удается получить из метилен-*бис*-броммалонового эфира и фталимида калия. Предлагается объяснение неосуществимости этих р-ций. 4,16 *г* **II**, 1,89 *г* **V**, 0,35 *г* Na в 30 *мл* C_2H_5OH нагревают 2,5 часа на водяной бане в токе N_2, отфильтровывают выпавшие соли, отгоняют р-ритель в вакууме и гидролизуют маслянистый остаток 40% HBr (6 час., 100°). К-ту отгоняют в вакууме, остаток растворяют в C_2H_5OH, осаждают **I** прибавлением диэтиламина, промывают холодной водой и переосаждают HBr из пиридина и спиртом из горячей воды, получают 1,1 *г* **I**, т. пл. 270° (разл.), R_f в водонасыщ. феноле 0,2 (оранжевое пятно с нингидрином). 3,5 *г* *мезо*-дибромглутарового эфира кипятят 15 час. с 1,3 *г* активированного NaN_3 в 25 *мл* абс. C_2H_5OH, удаляют спирт в вакууме, растворяют остаток в воде, экстрагируют эфиром и упаривают экстракт досуха, полученное масло растворяют в 20 *мл* абс. C_6H_6 и прибавляют по каплям р-р 5,5 *г* трифенилфосфина в 20 *мл* абс. C_6H_6 выделяется N_2. Смесь кипятят 5 час., упаривают в вакууме, остаток нагревают 5 час. со смесью равных объемов лед. CH_3COOH и 40% HBr, разбавляют водой и экстрагируют бензолом. Водн. р-р упаривают и осаждают **I** конц. NH_4OH. После переосаждения горячим C_2H_5OH из горячей воды выход **I** 77%. В. Степанов

63659. О реакциях ароматических соединений, содержащих фтор с аминокислотами и протеинами. Сообщение IX. S-(2,4-динитрофенил)-l-цистеин. **Цан, Трауман** (Über S-(2,4-dihitro-phenyl-(1-cystein). IX. Mitt. über Reaktionen aromatischer Fluorverbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. Zahn Helmut, Traumann Klaus), Z. Naturforsch., 1954, b, 9, № 8, 518—524 (нем.)

Синтез S-(2,4-динитрофенил)-*l*-цистеина (**I**), исходя из *l*-цистеина (**II**), осуществлен 2 методами: 1) путем предварительного защитного бензоилирования NH_2-группы с последующим динитрофенилированием по S-атому и омылением $NHCOC_6H_5$-группы; 2) непосредственным селективным динитрофенилированием **II** при pH 3,2—5,2. Р-р 60 *г* NaOH в 300 *мл* воды охлаждают до 0—5° и в атмосфере N_2 прибавляют 15 *г* моногидрата хлоргидрата **II** (**IIa**) в 70 *мл* воды, затем при т-ре < 10° 70 *мл* C_6H_5COCl (вибрационная мешалка!). Полученный р-р N-бензоил-**II** в атмосфере N_2, H_2 или CO_2 нейтрализуют 5 н. HCl (~100 *мл*) при т-ре < 20°. Затем в р-р вводят конц. $KHCO_3$ до pH 8,5—9 и 24 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_4F$ (**III**) в 300 *мл* CH_3OH. Через 30 мин. (отрицательная проба на SH-группу с нитропруссидом Na (НП)) р-р подкисляют 5 н. HCl. Выпадает N-бензоил-**I**, выход 80%, т. пл. 185—187° (разл., из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —57,5° (*c* 1; ацетон). 2 *г* N-бензоил-**I** омыляют действием 100 *мл* 6 н. HCl при 105° (24 часа). C_6H_5COOH извлекают бензолом, в водн. слой вводят CH_3COONa до pH 5—6. Выпадает **I** выход 20%, т. пл. 145—147° (разл.; из CH_3OH). 2,6 *г* **IIa** в 10 *мл* воды смешивают в атмосфере CO_2 или N_2 с р-ром 8,2 *г* CH_3COONa в 30 *мл* воды. В р-р вводят 40 *мл* ацетатного буфера (3 ч. 2 н. CH_3COONa + 1 ч. CH_3COOH) до pH 5, 2, затем 3,3 *г* **III** в 50 *мл* CH_3OH. По получении отрицательной пробы с НП (через ~2 часа) выделяют **I**, выход 47%, $[\alpha]^{20}D$ +82° (*c* 1; 50%-ная HCOOH). Аналогично, но при другом составе ацетатного буфера получают **I** при pH 4,2 и 3,2. Попытка получить указанным способом 2,4-динитрофенилглутаминовую к-ту привела к успеху лишь при pH 8,5. Аминолитич. действие глицина на N-бензоил-**II** приводит к образованию N-динитрофенилглицина с выходом ~30%. В. Шпанов

63660. **Синтез (±)-фелинина. Триппетт** (The synthesis of (±)-felinine. Trippett S.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1929—1930 (англ.)

Синтезирован S-(3-окси-1,1-диметилпропил)-цистеин $HOCH_2CH_2C(CH_3)_2SCH_2CH(NH_2)COOH$ (I) и показана его идентичность с природным (±)-фелинином (II) (РЖХим, 1954, 48254). Р-р 10 *г* β-(бензилтио)-изовалеральдегида (получен из бензилмеркаптана и β-метилкротонового альдегида) в 100 *мл* эфира прибавляют медленно к 0,7 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира и кипятят 15 мин. После разложения разб. H_2SO_4 извлекают эфиром 2-(бензилтио)-изопентиловый спирт (III), т. кип. 120—122°/0,3 *мм*. К 1,05 *г* III в 100 *мл* жидкого NH_3 прибавляют Na до устойчивого синего окрашивания и затем 0,46 *г* α-амино-β-хлорпропионовой к-ты. NH_3 упаривают и остаток в 50 *мл* воды пропускают через дауэкс 50 (кислая форма). I вымывают 0,5 н. NH_3 и р-р упаривают, получают I с т. пл. 181° (разл.; из водн. сп.), хроматографически идентичен с (—)-II, R_f 0,4; 0,38; 0,28; 0,46 и 0,88 в системах соответственно: бутан-1-ол — CH_3COOH — вода (5 : 1 : 4), бутан-1-ол — спирт — вода (7 : 2 : 3), *трет*-амиловый спирт, коллидин, фенол. N-2,4-динитрофенильное производное I, т. пл. 120—122° (из водн. сп.); ИК-спектр идентичен с ИК-спектром 2,4-динитрофенильного производного (—)-II. I при нагревании с 5 н. HCl в запаянной трубке (36 час.) превращается в в-во $C_{11}H_{22}O_4N_2S_2$ (т. пл. 244—245° (разл.)) вероятного строения $HOOCCH(NH_2)$-$CH_2SCH_2CH_2C(CH_3)_2SCH_2CH(NH_2)COOH$. С. Аваева

63661. **Каталитическое декарбоксилирование α-аминокислот. Дозе** (Catalytic decarboxylation of α-amino-acids. Dose Klaus), Nature, 1957, **179**, № 4562, 734—735 (англ.)

Показано, что при декарбоксилировании аминокислот под действием бензальдегидов с орто- или пара-заместителями со свободной парой электронов р-ция переаминирования подавляется и образуются амины, соответствующие аминокислоте. Так, из валина (I) и бензальдегида образуются бензиламин и изобутиламин (II) в отношении 2 : 1; из I и анисового альдегида получаются *n*-метоксибензиламин и II в отношении 1 : 1, а из I и *n*-диметиламинобензальдегида получается только II. Т-ра р-ции в последнем случае ~150° (но не выше 200°), выход аминов из различных природных аминокислот 25—70%. Не удалось декарбоксилировать этим методом цистин, цистеин и триптофан. Обсуждается механизм влияния группы $N(CH_3)_2$. С. Аваева

63662. **N-алкилзамещенные α-аминокислоты. Сообщение 1. Синтез и свойства фенил-(γ-бутоксипропиламино)- и фенил-(γ-изобутоксипропиламино)-уксусных кислот. Силаев А. Б., Светлаева В. М., Терентьев А. П.**, Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 10, 115—121

Циангидриновым синтезом из бензальдегида (I) и γ-бутокси- (II) и γ-изобутоксипропиламинов (III) получены хлоргидрат нитрила фенил-(γ-бутоксипропиламино)-уксусной к-ты (IV) и хлоргидрат нитрила фенил-(γ-изобутоксипропиламино)-уксусной к-ты (V), омылением которых получены соответствующие к-ты. 0,0156 моля II нейтрализуют HCl, выливают в р-р 0,0306 моля NaCN и добавляют 0,0156 моля I в CH_3OH. Через 86 час. CH_3OH отгоняют. Остаток экстрагируют эфиром, эфир упаривают и добавляют 60 *мл* 30%-ной HCl. Выход IV 64%, т. пл. 97,5—100°. 0,006 моля IV гидролизуют 60 *мл* 30%-ной HCl (24 часа, 20°), р-р упаривают, нагревают 3 часа с 50 *мл* 18%-ной HCl и упаривают в вакууме. Из бензольного экстракта остатка выделяют фенил-(γ-бутоксипропиламино)-уксусную к-ту, выход 74%, т. пл. 188—188,5° (из воды). Аналогично из III получают через 24 часа осаждением 18%-ной HCl V, выход 85%, т. пл. 120—121° (осаждение из спирт. р-ра эф.), 0,003 моля V обрабатывают 50 *мл* 30%-ной HCl, через 24 часа р-р разбавляют вдвое, нагревают 3 часа (100°) и упаривают досуха в вакууме. Из бензольного экстракта остатка выделяют фенил-(γ-изобутоксипропиламино)-уксусную к-ту, выход 28%, т. пл. 194° (из 7%-ного водн сп.). С. Аваева

63663. **N-алкилзамещенные α-аминокислоты. Сообщение 2. Циангидриновый синтез с γ-алкоксипропиламинами и жирными альдегидами. Силаев А. Б., Светлаева В. М., Терентьев А. П.**, Вестн. Моск. ун-та, 1955, № 12, 109—113

Циангидриновым синтезом из γ-бутокси- (I) γ-изобутоксипропиламинов (II) с CH_3CHO (III), CH_3CH_2CHO (IV) и $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CHO$ (V) получены нитрилы (γ-алкоксипропиламино)-кислот, омылением которых выделены соответствующие к-ты. 30%-ный водн. р-р 0,015 моля I и 1 *экв* HCl (к-ты) смешивают с 30%-ным р-ром 0,015 моля NaCN и при 0° добавляют 0,015 *мл* III в 10 *мл* эфира. Через 24 часа эфир. слой отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром. Эфир. вытяжки экстрагируют 12% HCl и солянокислый р-р упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 25 *мл* 30%-ной HCl, через 48 час. прибавляют 25 *мл* воды и кипятят 3,5 часа. Упаривают в вакууме и из ацетонового экстракта добавлением эфира выделяют хлоргидрат α-(γ-бутоксипропиламино)-пропионовой к-ты, выход 30%, т. пл. 57—65°, в-во гигроскопично. К смеси 25%-ного р-ра II · HCl (из 0,02 моля II), 0,02 моля IV в 20 *мл* эфира при охлаждении приливают 25%-ный р-р 0,02 моля NaCN, через 10 дней экстрагируют эфиром, экстракт промывают 12% HCl и кислые р-ры упаривают в вакууме, выход хлоргидрата нитрила α-(γ-изобутоксипропиламино)-масляной к-ты 59,5%, т. пл. 73,5—75° (осажден петр. эф. из ацетонового р-ра). Аналогично из II и V (24 часа, ~ 20°) получают хлоргидрат нитрила α-(γ-изобутоксипропиламино)-изокапроновой к-ты (VI), выход 54%, т. пл. 120—121° (осажден эф. из ацетонового р-ра). К 0,0021 моля VI прибавляют 15 *мл* 36%-ной HCl. Через 49 час. к-ту разбавляют до 22%-ной, кипятят р-р 3 часа (100°), упаривают в вакууме и после отделения из остатка NH_4Cl (растворением в абс. сп. и абс. ацетоне и осаждением эф.) получают α-(γ-изобутоксипропиламино)-изокапроновую к-ту, выход 78,4%, т. пл. 242,5—243° (из воды). С. Аваева

63664. **Расщепление фталилглицина при действии замещенных гидразинов. Розенталь** (Cleavage of phthalylglycine by substituted hydrazines. Rosenthal Arthur F.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 1, 89—90 (англ.)

2,5-дихлорфенилгидразин (I) и метилгидразин (II) подобно фенилгидразину (Schumann J., Boissonas R. A., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 2235) расщепляют фталилглицин (III) с образованием глицина (IV) и соответственно N-(2,5-дихлорфенил)-фталилгидразида V и N-метилфталилгидразида (VI). 2,4-динитрофенилгидразин и гидразобензол не вступают в р-цию с III. 10 ммолей I в 5 *мл* спирта кипятят 12 час. с 5 ммолями III и 5 ммолями три-*н*-бутиламина (VII), затем прибавляют 15 *мл* ацетона, кипятят 15 мин. и отфильтровывают IV. Из фильтрата выделяют V, выход 40%, т. пл. 204—205° (из сп.). 5 ммолей III кипятят 20 час. с 10 ммолями VII и 10 ммолями II в 30 *мл* спирта. Р-р упаривают до 1/3, прибавляют 40 *мл* бутанона-2 и кипятят 15 мин. Осадок IV отфильтровывают (выход 92%) и из фильтрата выделяют VI упариванием и добавлением 40 *мл* эфира и 100 *мл* пентана, выход 88%, т. пл. 238,5—239,5° (из сп., и сублимация); N-ацетил-VI, т. пл. 139,5—140,5°. С. Аваева

63665. **Улучшенный метод синтеза O-бензил-DL-серина. Окава** (An improved synthesis of O-benzyl-

DL-serine. Okawa Kenji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 110 (англ.)

К 115 *г* этилакрилата в 100 *мл* абс. эфира прибавляют при 5° и перемешивании 57 *мл* сухого Br_2. Через ~ 12 час. (~ 20°) прибавляют при —10° при перемешивании р-р $C_6H_5CH_2ONa$ (получен кипячением 26 *г* Na с 300 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и 500 *мл* эф.) в течение 1 часа и перемешивают еще 30 мин. (при —10°). Затем прибавляют 200 *мл* воды. Водн. р-р подкисляют и экстрагируют эфиром. Исходный эфир. р-р и эфирн. вытяжки упаривают, остаток встряхивают 5 час. с 180 *г* $Ba(OH)_2$ в 3 *л* воды. Оставшееся масло вновь встряхивают с 100 *г* $Ba(OH)_2$ в 1,5 *л* воды. Водн. р-ры подкисляют конц. HCl и экстрагируют эфиром α-бром-β-бензилоксипропионовую к-ту, выход 370 *г*. Последнюю без очистки растворяют в 5 *л* 34%-ного р-ра NH_3, содержащего 500 *г* $(NH_4)_2CO_3$. Через 7 дней р-р упаривают в вакууме; выпадает О-бензил- DL-серин, выход 150 *г* (67%). С. Аваева

63666. N-(пиридил-2)-замещенные аминокислоты. I. N-(пиридил-2)-гликоколь и производные соответствующего аминоальдегида. Рено, Тюпен, Делаби (Acides aminés N-(pyridyl-2) substitués. I. N-(pyridyl-2) glycocolle et dérivés de l'aminoaldéhyde correspondant. Reynaud Pierre, Tupin Thérése, Delaby Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 718—721 (франц.)

Синтезированы потенциально противотуберкулезные N-(пиридил-2)-ацетальдегид (I) и N-(пиридил-2)-уксусная к-та (II), для чего конденсацией диэтилацеталя бромуксусного альдегида (III) с α-аминопиридином (IV) в присутствии $NaNH_2$ получен диэтилацеталь I (V), гидролизованный HCl в I, выделенный в виде оксима (Ia), семикарбазона (Iб) и тиосемикарбазона (Iв) и превращенный действием HCN в N-(пиридил-2)-3-амино-2-оксипропионитрил (VI). Нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ **Ia** превращен в N-(пиридил-2)-N-ацетиламиноацетонитрил (VII), гидролизованный р-ром NaOH в II, восстановленную $LiAlH_4$ в N-(пиридил-2)-аминоэтанол (VIII), и метилированную CH_2N_2 в метиловый эфир (IIa), превращенный действием NH_3, бензиламина или $N_2H_4 \cdot H_2O$ в амид, выход 70%, т. пл. 144° (из этилацетата); бензиламид, т. пл. 136 (из сп.), и гидразид, выход 76%, т. пл. 73°, вторичная т. пл. 89° (из хлф.). **Ia** восстановлен $LiAlH_4$ в N-(пиридил-2)-1,2-диаминоэтан (IX). К р-ру 0,6 моля **IV** и 0,6 моля **III** в 180 *мл* ксилола постепенно добавляют 30 *г* $NaNH_2$, кипятят 9,5 часа, выливают в 250 *мл* воды, органич. слой перегоняют и получают **V**, выход 73%, т. кип. 153°/12 *мм*. 0,238 моля **V** и 47,6 *мл* 10 н. HCl нагревают 1 час при 100°, охлаждают, добавляют 0,238 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 71,4 *г* $KHCO_3$, нагревают 1 час при 100 и отделяют **Ia**, выход 71%, т. пл. 116 (из $CH_3COC_2H_5$). Аналогично получают **Iб**, выход 58%, т. пл. 148 (из сп.), и **Iв**, т. пл. 172° (из абс. сп.). 25 ммолей **V** гидролизуют 50 *мл* 1 н. HCl, добавляют при 4—5° 0,5 моля KCN и извлекают эфиром **VI**, выход 100%, т. пл. 77° (из бзл.). К 0,51 моля $(CH_3CO)_2O$ постепенно при охлаждении добавляют 0,17 моля **Ia**, нагревают 1 час при 100°, отгоняют CH_3COOH и получают **VII**, выход 88%, т. пл. 194° (из *н*-C_4H_9OH). 86 ммолей **VII**, 150 *мл* воды и 25 *мл* р-ра NaOH (*d* 1,33) нагревают 3 часа при 100°, нейтрализуют HCl и выделяют **II**, выход 85%, т. пл. 167° (из ацетона-CH_3COOH). К 0,3 *л* эфирного р-ра CH_2N_2 (из 30 *г* нитрозометилмочевины) постепенно при —5° добавляют 0,1 моля **II**, затем 5 *мл* CH_3OH, оставляют на 24 часа при 0 и получают **IIa**, выход 70%, т. кип. 144°/7 *мм*; пикрат, т. пл. 186° (из CH_3OH). К 5 *г* $LiAlH_4$ в 0,1 *л* тетрагидрофурана постепенно добавляют при 0° 0,053 моля **II**, кипятят 4 часа, приливают 12 *мл* воды, фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 150 *мл* эфира, содержащего 10 *мл* спирта, и получают **VIII**, выход 60%; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 159° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 134° (из сп.); ХГ *п*-нитробензоата, т. пл. 190—192° (из абс. сп). Аналогично получают **IX**, выход 65%; дихлоргидрат, т. пл. 189° (из абс. сп.); дипикрат, т. пл. 237° (из воды). Д. Витковский

63667. N-(пиридил-2)-замещенные аминокислоты. II. N-(пиридил-2)-β-аланин и производные соответствующего альдегида. Тюпен, Рено, Делаби (Acides aminés N-(pyridyl-2) substitués. II. N-(pyridyl-2) β-alanine et dérivés de l'aminoaldéhyde correspondant. Tupin Thérèsé, Reynaud Pierre, Delaby Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1957 № 5, 721—723 (франц.)

В продолжение ранее начатых исследований конденсацией диэтилацеталя β-бромпропионового альдегида с α-аминопиридином в ксилоле в присутствии $NaNH_2$ (кипячение 13 час.) синтезирован диэтилацеталь (I), выход 66%, т. кип. 155—157°/4 *мм*, пикрат (Ia), т. пл. 156 (из сп.)) N-(пиридил-2)-β-аминопропионового альдегида (II), превращенный в оксим II (IIa), выход 100%, т. пл. 72° (из бзл.-лигр.); П, т. пл. 140°, вторичная т. пл. 186° (из 99%-ного сп.); семикарбазон **II**, выход 50%, т. пл. 130° (из этилацетата); тиосемикарбазон **II**, т. пл. 198° (из сп.-пиридина), и N-(пиридил-2)-4-амино-2-оксибутиронитрил (III). **IIa** нагреванием с избытком $(CH_3CO)_2O$ дегидратирован в N-(пиридил-2)-β-аминопропионитрил (IV), выход 87%, т. кип. 165—167°/4 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 133° (из сп.-эф.); П, т. пл. 189° (из воды), причем образуется также в-во неустановленного строения, т. кип. 120°/16 *мм* т. пл. 79°. **IV** гидролизован горячим спирт. р-ром NaOH в N-(пиридил-2)-β-аминопропионовую к-ту (V), выход 93%, т. пл. 139° (из абс. сп.), метилированную CH_3OH и H_2SO_4 в метиловый эфир, выход 65%; П, т. пл. 162° (из воды), превращенный в амид, выход 90%, т. пл. 121° (из хлф.). **IIa** и **V** восстановлены $LiAlH_4$ в N-(пиридил-2)-1,3-диаминопропан, выход 77%; дихлоргидрат, т. пл. 198° (из абс. сп.), и N-(пиридил-2)-β-аминопропанол, выход 55%; ХГ, т. пл. 132° (из абс. сп.-эф.). 0,04 моля **I** нагревают (1 час, 100) с 80 *мл* HCl, добавляют 0,08 моля KCN и выделяют **III**, выход 85%, т. пл. 84° (из бзл.). Д. Витковский

63668. Изучение специфического химического расщепления пептидной связи. Часть II. Получение и гидролиз 1-ацетилпирролид-2-онов, полученных из α-глутамилпептидов. Баттерсби, Робинсон (Studies on specific chemical fission of peptide links. Part II. The preparation and hydrolysis of 1-acylpyrrolid-2-ones derived from α-glutamyl peptides. Battersby Alan R., Robinson J. C.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2076—2084 (англ.)

α-Эфиры и α-диалкиламиды N-ацилглутаминовой к-ты и α-глутамилпептиды при действии $SOCl_2$ при 0° циклизуются в соответствующие 1-ацилпирролид-оны-2 (I).

R'CO— ; RCO—N—O I R' = { OАлк или N(Алк)$_2$; RCONH— ; NR'' Ia R'' = Алк

Исследование мягкого щел. гидролиза I показало, что такого типа циклич. соединения легко отщепляют RCO-группу. Это подтверждает ранее высказанное предположение об образовании I при специфич. расщеплении пептидных связей, образованных глутаминовой к-той (см. часть I, РЖХим, 1956, 4007). Однако в том случае, когда при действии щелочи на I происходит образование имидов (Ia), гидролиз усложняется. α-Этиловый и α-бензиловый эфиры N-бензоилглутаминовой к-ты получены из ангидрида N-бензоил-L-глутаминовой к-ты (II) и соответствующего спирта и выделены из

смеси γ-эфира и диэфира методом противотока. α- и γ-пептиды ацилглутаминовой к-ты разделяют на основании их различной кислотности. Суспензию 3 *г* **II** кипятят 3 часа в 60 *мл* абс. спирта, упаривают в вакууме, растворяют в 20 *мл* эфира и экстрагируют 0,25 н. р-ром Na_2CO_3 (3×11 *мл*). В эфире остается диэтиловый эфир N-бензоилглутаминовой к-ты (**III**), т. пл. 76—79° (из петр. эф. или водн. сп.). Подкислением шел. р-ра получают масло, состоящее из α-(**IV**) и β-(**V**) этиловых эфиров N-бензоил-DL-глутаминовой к-ты. **IV** и **V** разделяют противотоком в смеси этилацетата и фосфатного буфера (11 объемов 0,5 *M* KH_2PO_4 и 1,6 объема 0,5 *M* K_2HPO_4). Р-ры из 20—40 трубок объединяют, водн. слой подкисляют и экстрагируют этилацетатом. Этилацетатный экстракт объединяют с отдельным слоем эталацетата, упаривают и перегоняют **IV** (150—160°) (т-ра бани)/ /0,01 *мм*). Выход **IV** 50%. Из р-ра 2—18) трубок выделяют **V**, выход 12%, т. пл. 110—112°. Для циклизации р-р 0,28 *г* **IV** в 1 *мл* чистого $SOCl_2$ выдерживают 15 час. при 0°, упаривают в вакууме при 0° и размешивают со смесью эфира и 3%-ным р-ром $NaHCO_3$. Из эфир. слоя выделяют 5-карбэтокси-1-бензоил-DL-пирролидон-2 (**VI**), выход 84%, т. пл. 55,5—58° (из эф. и петр. эф., затем из водн. сп.). **VI** гидролизуют 1 *экв* 0,1 н. NaOH в спирт. р-ре. Спирт отгоняют, экстрагируют эфиром и из эфир. вытяжки выделяют 26% **III**. Из щел. р-ра выделяют подкислением 13% бензойной к-ты (**VII**). Если гидролиз проводят в водн. диоксане (10 мин.), то выделяют 42% **VII**. При нагревании 5,08 *г* **II** с 15 *мл* бензилового спирта (4 часа, 110°) получают смесь дибензилового эфира (**VIII**) и α-бензилового эфира (**IX**) N-бензоил-DL-глутаминовой к-ты. Реакционную смесь упаривают досуха (150° (т-ра бани)/1 *мм*), остаток кристаллизуют из 35 *мл* эфира и встряхивают кристаллы с этилацетатом и избытком 0,5 н. Na_2CO_3. Из содового экстракта выделяют **IX**, выход 33%, т.пл. 136—137° (из 50%-ного сп.). Эфир. р-р промывают 1 н. р-ром NH_3, объединяют с экстрактом этилацетата и отгоняют р-ритель. Выход **VIII** 11%, т. пл. 80,5—82° (из эф.-петр. эф.). Из промывного аммиачного р-ра выделяют кристаллы, которые этилацетатом и р-ром Na_2CO_3 также разделяют на порции. При подкислении первой порции содового р-ра выделяют масло, из которого при нагревании с уксусным ангидридом, лед. CH_3COOH и NH_4CNS получают 1-бензил-5-(2-карбобензоксиэтил)-9-тиогидантоин, т. пл. 124,5—125,5° (из водн. сп.), выход 32%. Если **IX** обрабатывать $SOCl_2$ при 0° (аналогично **IV**), то образуется 1-бензоил-5-карбобензокси-DL-пирролидон-2 (**X**), т. пл 100—101° (из этилацетата и петр. эф.), выход 93%. Гидрирование **X** в смеси лед. CH_3COOH, воды и спирта над 10%-ным Pd/C получают 1-бензоил-5-оксо-DL-пирролидин-2-карбоновую к-ту (**XI**), выход 84%, т. пл. 133—135° (из воды). 14,32 *г* бензоилглицина и 11,2 *мл* триэтиламина в 500 *мл* диоксана и 250 *мл* толуола обрабатывают 7,5 *мл* хлоругольного эфира (0°). Через 20 мин. добавляют р-р 16,88 *г* хлоргидрата диметилового эфира DL-глутаминовой к-ты, 11,2 *мл* триэтиламина в 300 *мл* диоксана и 30 *мл* воды и перемешивают 3 часа при ~20°. Упаривают, экстрагируют 800 *мл* этилацетата и снова упаривают. Выход диметилового эфира бензоилглицилглутаминовой к-ты (**XII**) 64%. т. пл. 117—118° (из этилацетата и петр. эф.). К р-ру 15 *г* **XII** в 90 *мл* CH_3OH приливают 267 *мл* р-ра 1,05 н. NaOH, через 36 час. (~20°) выделяют N-бензоилглицил-DL-глутаминовую к-ту (**XIII**), выход 91%, т. пл. 219—220° (из воды). К р-ру смешанного ангидрида из **XIII** и хлоругольного эфира приливают р-ры хлоргидрата диэтиламина и триэтиламина в $CHCl_3$ (по 1 *экв*). Через 3 часа (0°) упаривают, остаток размешивают с 50 *мл* воды и 200 *мл* этилацетата и нерастворившийся α-диэтиламид N-бензоилглицил-DL-глутаминовой к-ты (**XIV**) отделяют. Т. пл. **XIV** 183,5—184,5° (из сп.). Из этилацетатного слоя экстракцией 5%-ного р-ра K_2CO_3 выделяют γ-диэтиламид N-бензоилглицил-DL-глутаминовой к-ты, т. пл. 96—100° (из воды). Обработкой **XIV** $SOCl_2$ (0°, 17 час.) получают 1-бензоилглицил-5-диэтилкарбамоил-DL-пирролидон-2 (**XV**). выход 90%, т. пл. 144,5—145,5 (из этилацетата). При щел. гидролизе **XV** в водн. диоксане (30 мин.) отщепляется 36% N-бензоилглицина. При обработке *н*-гексиламида N-бензоил-α, DL-глутамилглицина $SOCl_2$ (0°, 20 час.) образуется *н*-гексиламид N-бензоил-5-оксо-DL-пирролидин-2-карбонилглицина (**XVI**), выход 96%, т. пл. 160,5—161,5° (из водн. сп.). **XVI** получается также методом смешанных ангидридов из **XI** и *н*-гексиламида, выход 38%. Наряду с **XVI** образуется амид *н*-гексиламида-N-бензоил-α, DL-глутамилглицина. При щел. гидролизе **XVI** в водн. диоксане (20 мин.) отщепляется 45% бензоильной группы.

Е. Чаман

63669. **Синтез дидезоксирибонуклеотидов. Хорана, Раззелл, Гилем, Тенер, Пол** (Syntheses of dideoxyribonucleotides. Khorana H. G., Razzell W. E., Gilham P. T., Tener G. M., Pol E. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 4, 1002—1003 (англ.)

При синтезе дидезоксирибонуклеотидов (см. РЖХим, 1957, 41286), содержащих 5′,3′ межнуклеотидную связь и остаток фосфорной к-ты в положении 5, лучшим водоотнимающим средством, чем n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ оказался дициклогексилкарбодиимид (**I**). Р-р 1 моля 3′-ацетилтимидин-5′-фосфата и 1,15 моля тимидин-5′-дибензилфосфата в абс. пиридине оставляют при ~20° с 5 мол. **I**, через 24 часа добавляют воду и р-ритель упаривают. Бензильные группы удаляют гидрированием в 10%-ной CH_3COOH над $PdO/BaSO_4$, ацетильные — мягким щел. гидролизом. Выделяют динуклеотид (**II**) (R = R′ = тимидин), который очищают хроматографией на бумаге в системе *изо*-$C_3H_7OH : NH_4OH : H_2O$ (7 : 1 : 2) (см. РЖХимБх, 1956, 8529). Выход тринатриевой соли **II** 40%, $[\alpha]^{20}D$ +10,9°. При гидролизе **II** 1 н. HCl (2 час. 100°) образуется тимидин-3′,5′-дифосфат, тимидин (**III**) и H_3PO_4. Гидролиз **II** нефракционированным змеиным ядом (pH 8,8) приводит к **III** и H_3PO_4; очищ. фосфодиэстеразная фракция расщепляет **II** до тимидин-5′-фосфата (**IV**). Гидролиз **II** простатич. фосфомоноэстеразой приводит к тимидин-5′-тимидин-3′-фосфату, который расщепляется диэстеразой змеиного яда до **III** и **IV**, образующихся в эквивалентных кол-вах. Аналогично, при применении n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ получен 3′-(2′-дезоксиаденилил)-тимидин-5′-фосфат (см. получение **II**. R = тимидин R′ = аденин). Доказано образование циклич. динуклеотида (**V**) при р-ции **IV** с n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ или с **I** в безводн. пиридине.

З. Шабарова

63670. **Нуклеотиды. Часть XXVI. Метилирование уридиловой кислоты «в». Браун, Маграт, Тодд. Часть XXVII. Структура адениловых кислот «а» и «в». Браун, Фасман, Маграт, Тодд. Часть XXVIII. Синтез уридин-5′-трифосфата. Кеннер, Тодд, Уэбб, Уэймут. Часть XXIX. Синтетический глюкозоуридинфосфат. Кеннер, Тодд, Уэбб** (Nucleotides. Part XXVI. The methylation of uridylic acid b. Brown D. M., Magrath D. I., Todd A. R. Part XXVII. The structures of adenylic acids a and b. Brown D. M., Fasman G. D., Magrath D. I., Todd A. R., Part XXVIII. A synthesis of uridine-5′-

triphosphate (UTP). Kenner G. W., Todd A. R., Webb R. F., Weymouth F. J. Part XXIX. Synthetic uridine-diphosphate glucose. Kenner G. W., Todd A. R., Webb R, F.), J. Chem. Soc., 1954, May, 1442—1447; 1448—1455; July, 2288—2293; August, 2843—2847 (англ.)

XXVI. При метилировании чистой уридиловой к-ты «в» (т. пл. 195°) йодистым метилом в присутствии Ag_2O образуется в-во, которое после гидрирования над PtO_2 и последующего гидролиза (0,5 н. H_2SO_4) дает смесь 2 : 5-, 3 : 5-ди-O-метилрибозы и небольших кол-в 2-, 3- и 5-O-метилрибозы. Метод метилирования, из-за миграции фосфорного остатка, не может быть применен для определения структуры уридиловых к-т «а» и «в», а также для изучения структуры нуклеиновой к-ты.

XXVII. При ацетилировании 5′-O-ацетиладенозина образуются 2′,3′,5′-три-O-ацетиладенозин и 3′,5′-ди-O-ацетиладенозин (т. пл. 146—147°) (I). При обработке I смешанным ангидридом бензилфосфористой и дифенилфосфорной к-т получен 3′,5′-ди-O-ацетиладенозин-2′-бензилфосфит, который при обработке N-хлорсукцинимидом с последующим гидролизом водн. р-ром пиридина давал 3′,5′-ди-O-ацетиладенозин-2′-бензилфосфат (II). После гидрирования II над PtO_2 и Pd/C и последующего гидролиза спирт. р-ром NH_3 получена аммонийная соль аденозин-2′-фосфорной к-ты (III). III пропускалась через ионит Дауэкс-2 (формиатная форма); выделена свободная III (т. пл. 183°), идентичная хроматографически с адениловой к-той «а» (R_f 0,68 в системе Na_2HPO_4 : *изо*-$C_5H_{11}OH$). Адениловая к-та «в» является поэтому аденозин-3′-фосфорной к-той.

З. Шабарова

XXVIII. Синтез уридин-5′-трифосфата (IV) был осуществлен двумя методами. В первом из них в качестве исходного в-ва использован 2′,3′-ди-O-ацетилуридин, получаемый путем ацетилирования уридина. В результате р-ции получается смолообразный продукт, содержащий главным образом 2′,3′-ди-O-ацетилуридин-5′-тетрабензилтрифосфат. После удаления бензоильного и ацетильного радикалов хроматографич. анализ реакционной смеси обнаруживает присутствие в ней IV (40—50%), уридинпирофосфата (25—30%) и уридин-5-фосфата (25—30%). Выход IV составляет ~12% (считая на уридин). Лучший выход дает другой метод синтеза, в котором в качестве исходного в-ва применялся более доступный 2′-3′-O-изопропилиденэйридин. В этом случае реакционная смесь содержит ~37% IV наряду с уридин-5-пирофосфатом, уридин-5-фосфатом и неорганич. фосфатом. Выход IV составляет ~29% (считая на уридин). Препаративное выделение IV производилось хроматографич. методом на колонке с углем. IV изолирован в виде Ba-соли. Состав препарата отвечал ф-ле $(C_9H_{12}O_{15}N_2P_3)_2Ba_3 \cdot 4H_2O$. Отношение общего P к лабильному 1,5 : 1. По данным хроматографии на бумаге свойства синтетич. IV и препарата IV, выделенного из дрожжей, оказались тождественными.

А. Браун

XXIX. Пиридинуридин-5-фосфат и пиридин *α-d*-глюкозо-1-фосфат реагируют с дициклогексилкарбодиимидом в $HCONMe_2$, давая уридиндифосфатглюкозу. Полученное в-во концентрировалось до 42% с помощью хроматографии на угле. Часть XXV см. РЖХим, 1957, 8217.

В. Баранова

63671. Образование искусственных комплексов между нуклеиновыми кислотами и гистонами. Судзуки (核酸—ヒストン複合體の人工的生成. 鈴木堅之) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1098—1103 (японск.)

Изучено осаждение дезоксипентозонуклеиновой (I) и пентозонуклеиновой (II) к-т из р-ра в 0,14 *M* NaCl + NaOH до pH 7 посредством добавления р-ра сернокислого гистона (III) (три сорта: 6A, 6B и 3). При возрастании молярного отношения III/I (или II) увеличивается кол-во осадка. 100% I (или II) выпадает в случае III-6A или III-3 при молярном отношении > 1,8; а в случае III-6B при молярном отношении ~ 1.

Л. Яновская

63672. Липиды. Часть IV. Синтез жирных кислот с разветвленной цепью. Кромби, Манзур-и-Худа, Смит (Lipids. Part IV. Synthesis of branchedchain fatty acids. Crombie L., Manzoor-i-Khuda M., Smith R. J. D.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 479—486 (англ.)

Исходя из 2,3-дихлор-2-метилтетрагидрофурана (I) синтезированы 4,5-диметилоктановая к-та (ДМОК), ее изомеры — 4,6-ДМОК и 4,7-ДМОК, а также 4,10-диметилдодекановая к-та (II). 4,6-ДМОК получена в конфигурации DL-4, L-6 и идентична с природной к-той, выделенной при расщеплении склеротиорина. Изучены пути получения I. При насыщении ацетилхлорпропанола (III) HCl-газом (< 0°) выход I 63%, т. кип. 35—37°/3 *мм*, 55°/10 *мм*, $n^{17}D$ 1,4803, содержит примесь 2—3% 3,5-дихлорпропанола-2 (IV). При взаимодействии III с $SOCl_2$ содержание IV в образующемся I доходит до 15%. I получен также хлорированием 12 *г* 5-метил-2,3-дигидрофурана в CH_2Cl_2 (—68°), выход 9 *г*. Превращение IV (по аналогии с I) в витамин B_1 в одну стадию (Kereszty, Англ. пат. 609803; König, пат. США 2356594) не удается. При гидролизе I водой (2 часа, 20°) образуется III. Действием на I 2,4-динитрофенилгидразина + HCl в спирте получен 2,4-динитрофенилгидразон 3-хлор-5-оксипентанона-2, т. пл. 105—106°. Описанный ранее (Crombie, Harper, J. Chem. Soc., 1950, 2685) 1-бром-L-2-метилбутан (V) имеет $n^{20}D$ 1,4452 (а не 1,4552, как ошибочно указывалось). Взаимодействием I с Mg-комплексом из V в эфире получен 3-хлортетрагидро-2-метил-2-L-(2′-метилбутил)-фуран, выход 44%, (считая на I), т. кип. 59—62°/0,3 *мм*, $n^{17}D$ 1,4587—1,4583; при нагревании с Na-порошком в эфире он образует DL-4,L-6-диметилоктен-3-ол-1, выход 79%, т. кип. 70—71°/0,25 *мм*, $n^{19}D$ 1,4557, $[\alpha]^{20}D$ +0,91° (*c* 7,7%; CH_3OH), который при гидрировании с PtO_2 в CH_3OH дает DL-4,L-6 диметилоктанол, выход 62%, т. кип. 68°/0,2 *мм*, $n^{17}D$ 1,4426, $[\alpha]^{20}D$ +15° (*c* 4,45%; CH_3OH). Аналогично, из соответствующих бромидов и I получены: 3-хлортетрагидро-2-метил-2-(1′-метилбутил)-фуран, выход 20%, т. кип. 51—53°/0,05 *мм*, $n^{18}D$ 1,4641; 4,5-диметилоктен-3-ол-1, выход 78%, т. кип. 51°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4542; 4,5-диметилоктанол, выход с Pd/C) 49%, т. кип. 78—79°/0,3 *мм*, $n^{24}D$ 1,4421; 3-хлортетрагидро-2-метил-2-изопентилфуран, выход 48%, т. кип. 83—86°/5 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4569; 4,7-диметилоктен-3-ол-1, выход 63,5%, т. кип. 120°/50 *мм*, $n^{22}D$ 1,4526; 4,7-диметилоктанол, выход (с PtO_2) 88%, т. кип. 125°/50 *мм*, $n^{23}D$ 1,4390. 6-метилоктанол (Crombie, см. ссылку выше) кипячением с 45%-ной HBr + 5%-ной H_2SO_4 переведен в 8-бром-3-метилоктан, выход 71%, т. кип. 43—45°/0,05 *мм*. Из I и Mg-производного VI (и далее, как указано выше) получены: 3-хлортетрагидро-2-метил-2-(6′-метилоктил)-фуран, выход 61%, т. кип. 92°/0,15 *мм*, $n^{26}D$ 1,4568; 4,10-диметилдодецен-3-ол-1, выход 63%, т. кип. 92—93°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4549; 4,10-диметилдодеканол, выход (с Pd/C) 67%, т. кип. 92°/0,03 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4458. При окислении синтезированных спиртов ($KMnO_4 + H_2SO_4$, 15—30°) получены: 4,6-ДМОК, т. кип. 84°/0,15 *мм*, $n^{22}D$ 1,4370, $[\alpha]^{20}D$ +16,1° (*c* 4,04%; сп.); S-бензилтиурониевая соль (БТС), т. пл. 142—143° (из водн. сп.); n-бромфенациловый эфир (БФЭ), т. пл. 38—40° (из водн. сп.); 4,5-ДМОК, т. кип. 88°/0,1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4409; БТС, т. пл. 138—139° (из этилацетата); БФЭ, т. пл. 31° (из сп.); 4,7-ДМОК, т. кип. 94°/10 *мм*, $n^{24}D$ 1,4341; БТС, т. пл. 139—140° (из этилацетата); БЭФ, т. пл. 41° (из сп.); II (окислением при

70°), т. кип. 155°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488. Приведены данные УФ- и ИК-спектров 4,6-ДМОК. Часть III см. РЖХим, 1957, 51150. В. Некрасов

63673. **О горчичномасляных глюкозидах. Сообщение XI. Разделение глюкозидов горчичных масел при помощи нисходящей хроматографии на бумаге. Шульц, Вагнер** (Trennung der Senfölglucoside durch absteigende Papierchromatographie. XI. Mitteilung über Senfölglucoside. Schultz Otto-Erich, Wagner Werner), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 2, 73—78 (нем.)

Глюкозиды горчичных масел (ГГМ) с близкими величинами R_f хорошо разделяются при длительной хроматографии на бумаге в нисходящем токе с вытеканием р-рителя. Применялись р-рители: бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 3) в течение 70 час. и бутанол-пиридин-вода (6 : 4 : 3) в течение 45 час. ГГМ идентифицируют по величине R_B — отношению расстояний, пройденных данным ГГМ и глюкотропеолином. В отдельных случаях, для лучшего разделения, препараты ГГМ обрабатывают мирозиназой, аглюконы экстрагируют смесью бутанол + эфир и переводят в соответствующие производные тиомочевины, разделение которых проводят обычным способом. Приведены результаты исследования экстрактов значительного числа растений семейств Cruciferae, Resedaceae, Tropaeolaceae и Capparidaceae и соответствующие величины R_f и R_B. Обнаружено всего 32 ГГМ, из которых ~ 2/3 ранее не было известно. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 30756. Д. Лозовский

63674. **Наличие разветвленной группы из 9 атомов С в производных полипоровой и пульвиновой кислот. Миттал, Сешадри** (Occurrence of C_9 (forked) units in polyporic and pulvinic acid derivatives. Mittal O. P., Seshadri T. R.), Current Sci., 1957, 26, № 1, 4—6 (англ.)

Углеродные скелеты молекул полипоровой и пульвиновой к-т позволяют предполагать, что в их биосинтезе участвует общий предшественник $(—C(OH) = =(C(C_6H_5)—CHO)_2$. Д. Витковский

63675. **Обзор синтетических пиретроидов. Судзуки** (合成ピレトリンについて。鈴木信一), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 8, 356—366 (японск.) Библ. 64 назв. В. Ш.

63676. **Исследования по синтезу пиретринов. Часть X. Промежуточные вещества для синтеза *цис*-пиретролона. Кромби, Харпер, Ньюман, Томпсон, Смит** (Experiments on the synthesis of the pyrethrins. Part X. Intermediates for the synthesis of *cis*-pyrethrolone. Crombie L., Harper S. H., Newman F. C., Thompson D., Smith R. J. D.), J. Chem. Soc., 1956, Jan., 126—135 (англ.)

Для синтеза *цис*-пентадиенильной части молекулы пиретролона использован метод образования двойной связи, состоящей в расщеплении эфиров *n*-толуолсульфокислоты и ненасыщ. спиртов (РЖХим, 1954, 46276). Бутин-3-ол-1 (I) получен по р-ции C_2Na_2 с 10%-ным избытком CH_2CH_2O, выход 42%, т. кип. 125—130°, $n^{20}D$ 1,438—1,441. Пентин-2-диол-1,5 (II) получен из I по Heuberger'у и Owen'у (J. Chem. Soc., 1952, 210), выход 66%, т. кип. 107°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,488—1,489. Ди-*n*-толуолсульфонат II $C_{19}H_{20}O_6S_2$ (III) синтезирован действием р-ра 33,6 *г* KOH в 60 *мл* воды на р-р 0,2 моля II и 0,4 моля *n*-толуолсульфохлорида (IV) в 150 *мл* ацетона, выход 73%, т. пл. 58°. При кипячении III с р-ром $NaOC_2H_5$ в спирте образует 1-этоксипентен-4-ин-2 (V), выход 20%, т. кип. 80—82°/85 *мм*, 83—85°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,458. При действии на III р-ра KOH в 50%-ном спирте со следами детергента типола выход V 13%. При перегонке с паром смеси III с водн. р-ром KOH + следы детергента типола образуется 5% пентен-4-ин-2-ола-1 (VI), т. кип. 58°/12 *мм*, 72°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,493—1,494; фенилуретан, т. пл. 82,5° (из петр. эф.), и 17% дипентен-4-ин-2-илового эфира, т. кип. 106°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,520—1,5215. Действием 0,1 моля III на р-р 0,2 моля Na-ацетоуксусного эфира (VII) синтезирован октен-7-ин-5-он-2 (VIII), выход 7%; т. кип. 75°/7 *мм*, 84—89°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4805; семикарбазон, т. пл. 142—142,5°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 67,5° (из сп.), вторая форма, т. пл. 81°, смесь обеих форм, т. пл. 76—77,5°. При р-ции 0,2 моля II с 0,2 моля IV (аналогично синтезу III) получается моноэфир (IX), выход 36,5 *г*, не очищался. Действием $NaOC_2H_5$ в спирте IX переведен в 5-этоксипентин-3-ол-1, выход 24% (на II), т. кип. 107—113°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,463—1,4605. При кипячении 0,42 моля IX с 0,4 моля VII в 360 *мл* спирта с последующим действием 5%-ного KOH образуется VIII, выход 5,5% (на II) и 8-оксиоктин-5-он-2 (X), выход 10%, т. кип. 104—110°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,479—1,481; семикарбазон, т. пл. 141,5—142,5° (из воды); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 111—112° (из сп.); 1,12 *г* X и 1,55 *г* IV при р-ции с р-ром 0,67 *г* KOH в 2 *мл* воды дали 1,85 *г* эфира (XI). При р-ции XI с $NaOC_2H_5$ получается VIII, выход 38%. Из XI + KOH получен VIII, выход 27%. Винилацетилен (XII) синтезирован из I через эфир с IV, выход 75—80%. Из 1 моля XII действием 1 моля C_2H_5MgBr и последующей сублимации в смесь 1,5 моля параформальдегида в струе N_2 получается VI, выход 50%. VI действием PCl_3 превращен в 1-хлорпентен-4-ин-2 (XIII), выход 55—60%, т. кип. 60°/65 *мм*, $n^{20}D$ 1,5505. XIII р-цией с VII переведен в VIII с выходом 29—31%; одновременно образуется гептен-6-ин-4-овая к-та (XIV), выход 20%, т. пл. 57,5° (из воды или петр. эф. при 0°), чувствительна к свету, *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 99,5—100,5° (из водн. сп.). Гидрированием XIV над $Pd/BaSO_4$ в этилацетате получена гептановая к-та, выход 72%. Взаимодействием XIII с натрмалоновым эфиром и нагреванием продукта р-ции (2,5 часа, 140—150°) также получена XIV. Из 9,5 *г* XII действием $NaNH_2$ в эфире, затем CH_2CH_2O получен гексен-5-ин-3-ол-1 (XV), выход 2,7 *г*, т. кип. 73—81°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4975—1,4980. Гидрированием над $Pd/BaSO_4$ или $Pd/CaCO_3$ II превращен в *цис*-пентен-2-диол-1,5 (XVI), выход 80—85%, т. кип. 84°/0,1 *мм*, 91—92°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4763—1,4769. Из XVI и IV (аналогично р-ции II с IV) получены маслянистые диэфир (XVII) и моноэфир (XVIII). При взаимодействии XVII с VII образуются: 4-ацетилциклогексен, выход 11—18%; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148,5—149°, и *цис*-8-оксиоктен-5-он-2 (XIX), выход 7,5%, т. кип. 85—88°/0,03 *мм*, 88—93°/0,07 *мм*; 93—96°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,466—1,469; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—204,5° (из этилацетата). Аналогично, из XVIII и VII получены те же кетоны, выходы соответственно 7 и 6%. При гидрировании X в этилацетате над $Pd/BaSO_4$ получается 78% XIX. Из XIX и IV получен эфир, который действием $NaOC_2H_5$ превращен в смесь *цис*-октадиен-5,7-она-2 (XX), выход 16%, т. кип. 70—72°/6 *мм*, 78—82°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,473; семикарбазон, т. пл. 115,0—115,5° (из водн. сп.); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 52,5—53,5° (из сп.), и *цис*-8-этоксиоктен-5-она-2 (XXI), выход 21%, т. кип. 106—107°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,446; семикарбазон, т. пл. 98° (из водн. сп.). Полученный из тетрагидрофурилхлорида пентин-4-ол-1 переведен (аналогично синтезу II) в гексин-2-диол-1,6, выход 41%, т. кип. 115°/0,1 *мм*, 131°/0,65 *мм*, $n^{20}D$ 1,487, который гидрированием в этилацетате над $Pd/BaSO_4$ превращен в *цис*-гексен-2-диол-1,6 (XXII), выход до 85%, т. кип. 89°/0,06 *мм*,

108°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,473—1,476. Действием PBr_3 на суспензию **XXII** в бензоле получен *цис*-1,6-дибромгексен-2, выход 65%, $n^{20}D$ 1,527, не перегоняется. Перейти от **XXII** к соответствующим кетонам не удалось. При прибавлении 130 *г* $SOCl_2$ к смеси 116 *г* тетрагидропиранилметанола и 113 *г* C_6H_5N (30 мин.) и нагревании (135°, 2 часа) получается тетрагидропиранилметилхлорид, выход 68%, т. кип. 56—57°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4617, который размыканием кольца превращен в гексин-5-ол-1, выход 88%, т. кип. 73—75°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4502; и затем (как **II** из **I**), в гептин-2-диол-1,7, выход 38%, т. кип. 105°/0,05 *мм*, 133°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4827. При гидрировании последнего над $Pd/BaSO_4$ получен *цис*-гептен-2-диол-1,7, выход 81%, т. кип. 105—106°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4708. Приведены данные УФ-спектров **V**, **VI**, **VIII**, **XV** и **XX** и ИК-спектров **VIII**, **X**, **XIX**, **XX** и **XXI**. Т-ры плавления исправлены. Часть IX см. РЖХим, 1957, 41029. Б. Токарев

63677. Исследования по синтезу пиретринов. Часть XI. Синтез *цис*-пиретролона и пиретрина. I. Введение *цис*-пентадиен-2,4-иловой группировки путем селективного гидрирования. Кромби, Харпер, Ньюман (Experiments on the synthesis of the pyrentrins. Part XI. Synthesis of *cis*-pyrethrolone and pyrethrin I: Introduction of the *cis*-penta-2,4-dienyl system by selective hydrogenation. Crombie L., Harper S. H., Newmann F. C.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3963—3971 (англ.)

Синтезированы (±)-*цис*-пиретролон (**I**), идентичный природному пиретролону В-2, (±)-*транс*-пиретролон (**II**), (±)-сорбилпиретролон (**III**) и (±)-тетрагидропиретролон (**IV**). **I** синтезирован по схеме: октен-7-ин-5-он-2 (**V**)→ этиловый эфир октен-7-ин-5-он-2-карбоновой-1 к-ты (**IV**) → 3-оксиундецен-10-ин-8-дион-2,5 (**VII**) → (±)-пентен-4-ин-2-илретролон (**VIII**)→ **I**. УФ-спектр **VIII** указывает на присутствие сопряженных тройной и двойной связей, а ИК-спектр на присутствие двузамещ. тройной связи, сопряженной с $CH_2=CH$-группой, *втор*-OH-группы, и CO-группы, сопряженной с двойной связью цикла. **II** (выход 52%, т. кип. 132—134°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5447; семикарбазон, т. пл. 199—200° (разл.; из сп.)) синтезирован из *транс*-октадиен-5,7-она-2 (**IX**) (семикарбазон, т. пл. 96,5—98° (из водн. сп.)) описанным ранее способом (Crombie и др., J. Chem. Soc., 1951, 2906) через этиловый эфир *транс*-октадиен-5,7-он-2-карбоновой-1 к-ты (**X**) и *транс*-3-оксиундекадиен-8,10-дион-2,5 (**XI**) (выход 37%, т. кип. 112—113°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000). Для повышения выхода **IX**, получаемого, как и раньше, из дигидропирана, 3-хлор-2-этокситетрагидропиран (т. кип. 73—73,5°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4565) переводят 2-час. кипячением с KOH в диэтиленгликоле в 2-этокси-5,6-дигидропиран-2 (выход 40%, т. кип. 50—52°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,443—1,446). **III** (выход 30%, т. кип. 130—138°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,539; семикарбазон, т. пл. 210—212° (разл.; из сп.)) синтезирован аналогично **II** из *транс*, *транс*-нонадиен-5,7-она-2 через этиловый эфир *транс*, *транс*-нонадиен-5,7-он-2-карбоновой-1 к-ты (**XII**) (выход 43%, т. кип. 89—99°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,478—1,484) и *транс*, *транс*-3-оксидодекадиен-8,10-дион-2,5 (**XIII**) (выход 54%, т. кип. 126—133°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,498—1,502; «ангидродисемикарбазон» (**XIV**), т. пл. 224—227° (разл.; из сп.). По мнению авторов, для **XIV** более вероятно строение производного триендиона, чем пиразолина. **IV** (выход 32%, т. кип. 134—137°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4901; семикарбазон, т. пл. 175,5—177° (из этилацетата) (синтезирован из этилового эфира октанон-2-карбоновой-1 к-ты через 3-оксиундекандион-2,5. Для определения инсектисидной активности **I** и **VIII** их переводят взаимодействием (1 час. при 60°/0,05 *мм*) с хлорангидридом (+)-*транс*-хризантемовой к-ты (**XV** к-та), соответственно, в (±)-*цис*-пиретрониловый эфир **XV** (**XVI**), $n^{20}D$ 1,514, и (±)-пентен-4-ин-2-илретрониловый эфир **XV** (**XVII**), $n^{20}D$ 1,523; взаимодействием **III** с хлорангидридом (±)-**XV** получают (±)-сорбилретрониловый эфир (±)-**XV**, $n^{20}D$ 1,517. Изучалась кинетика гидрирования **V**, семикарбазона **V** (**XVIII**) и гептен-6-ин-4-овой к-ты (**XIX**) над 5%-ным $Pd/BaSO_4$ (А), $Pd/CaCO_3/PbCO_3$ с хинолином (Б) и Pd/C с хинолином (В). Обнаружено, что **V**, **XIII** и **XIX** над Б и В поглощают 2 моля H_2, причем скорость поглощения первого и второго моля одинаковы, а над А — 3 моля H_2, но скорость поглощения последнего моля H_2 значительно меньше. Установлено, что гидрирование **V** над Б идет последовательно через образование *цис*-октадиен-5,7-она-2 (**XX**) (т. кип. 62—67°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,467—1,473; семикарбазон, т. пл. 112,5—113,5° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, (ДНФГ), т. пл. 55—55,5°, который далее гидрируют в *цис*-октен-5-он-2 (**XXI**), т. кип. 67—69°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4316; семикарбазон, т. пл. 103,5—104,5°; ДНФГ, т. пл. 64°. При гидрировании над Б **XIX** переходит сначала в *цис*-гептадиен-4,6-овую к-ту (**XXII**), т. кип. 122—124°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4749; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 80—81° (из водн. сп.), а затем в *цис*-гептен-4-овую к-ту (**XXIII**) (т. кип. 116—116,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4426; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 41—42° (из водн. сп.). Сделан вывод, что в этих условиях гидрированию винильной группы в монозамещ. винилацетиленах предшествует гидрирование сопряженной с ней тройной связи с образованием *цис*-изомера диена. **V** обработкой NaH и $(C_2H_5)_2CO_3$ в описанных ранее условиях (Crombie и др., J. Chem. Soc., 1950, 3552) превращают в **VI** (выход 44—46%, т. кип. 77—85°/0,1 *мм*, 88—98°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,478—1,483). Смесь 111,1 *г* **VI** и 85 *мл* 3%-ного NaOH в атмосфере N_2 встряхивают 6 час. при 20°, выдерживают ~12 час. при 0°, добавляют 7,3 *мл* 68%-ного CH_3COCHO, выдерживают 20 мин. при 35° (pH 8,5) и экстрагируют эфиром. Из эфирн. р-ра выделяют **VII**, выход 42%, т. кип. 115—117°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5035, а из водн. р-ра — **XIX**, выход 0,15 *г*, т. пл. 57—58,5° (из петр. эф.). К 8,6 *г* **VII** добавляют за 1 час при 10° 125 *мл* 2%-ного NaOH, содержащего следы гидрохинона, выдерживают 1 час при 20° и получают **VIII**, выход 42%, т. кип. 128—131°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5520.

I R — $CH_2CH=CHCH=CH_2$, **III** R — $CH_2CH=CHCH=CH(CH)_3$, **VIII** R — $CH_2C\equiv CCH_2=CH_2$

R, CH_3, OH, O

Гидрированием 500 *мг* **VIII** над 100 *мг* Б в присутствии 250 *мг* хинолина получают **I**, выход 200 *мг*, т. кип. 120—123°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,536; семикарбазон, т. пл. 198,5—200° (разл., из сп.). Отмечается снижение интенсивности поглощения в УФ-области для соединений, содержащих *цис*-пентадиен-2,4-иловую группировку, по сравнению с соответствующими *транс*-изомерами. Приведены УФ-спектры (в сп.) **I**—**IV**, **VI**—**XIV**, **XVI**—**XVII**, **XX**—**XXII**, *цис*- и *транс*-пентадиен-2,4-ола-1, семикарбазонов **I**, **IV** и **VIII**; ИК-спектры **VIII**, **XXI** и **XXIII**. Все т-ры плавления исправлены. С. Кустова

63678. Исследования по синтезу пиретринов. Часть XII. Циклогексеноновые аналоги цинерона и пиретрона. Эдгар, Харпер, Кази (Experiments on the synthesis of the pyrethrins. Part XII. Cyclohexenene analogues of cinerone and pyrethrone. Edgar A. J. B., Harper S. H., Kazi M. A.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1803—1090 (англ.)

С целью получения аналогов цинерона и пиретрона алкилированием этилового эфира 2-метил-4-оксоциклогексен-2-карбоновой к-ты (**I**) соответствующими алкилгалогенидами синтезирован ряд 2-замещ. 3-метил-4-карбэтоксициклогексен-2-онов (МКЦ) (некоторые из них не выделялись из реакционной смеси), которые

гидролизом и декарбоксилированием переводились в 2-замещ. 3-метилциклогексен-2-оны (МЦ). Полученные МЦ при взаимодействии с N-бромсукцинимидом не дают бромкетонов вследствие легкого отщепления HBr, а при кипячении (10—20 мин.) изофорона с N-бромсукцинимидом в CCl_4 получен 4-бром-3,5,5-триметилциклогексен-2-он (**II**), выход 50%, т. пл. 48—49,5° (из петр. эф.)), который при нагревании 3 часа до 90° с CH_3COOAg в лед. CH_3COOH переводился в 4-ацетокси-3,5,5-триметилциклогексен-2-он (**III**), выход 31%, т. кип. 92—95°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5128; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 152,5—154° (из сп.). При взаимодействии **II** с водн. р-ром Na_2CO_3 получают 4-окси-3,5,5-триметилциклогексен-2-он (**IV**) (выход 39%, т. кип. 68—70°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5170) и 3,4,5-триметилфенол (**V**), т. пл. 106—107°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 195° (из петр. эф.). Гидролиз **III** водно-метанольным KOH приводит исключительно к **V**, что подтверждает наличие Br в **II** в положении 4. При нагревании **II** с Ag-солью ± *транс*-хризантемовой к-ты (**VI** — к-та) в ксилоле получают эфир **IV** с **VI**, выход 56%, т. кип. 132—133°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5005. **V** с хлорангидридом **VI** в C_5H_5N дает эфир **V** с **VI**, выход 75%, т. пл. 66—67,5° (из CH_3OH). Оба эфира не обладают инсектицидными свойствами. К р-ру C_2H_5ONa (из 23 *г* Na и 800 *мл* абс. сп.) добавляют 182 *г* **I** и через 45 мин. 76,5 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$, выдерживают 2 часа, кипятят 3 часа, выход 2-аллил-3-метил-4-карбэтоксициклогексен-2-она (**VII**) 80%, т. кип. 120—122°/0,6 *мм*, 108—109°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950—1,4958; ДФГ, т. пл. 106 (из сп.). Аналогично из **I** и соответствующих алкилгалогенидов получены следующие МКЦ (перечисляются заместитель в положении 2, выход в %, т. кип. в С°/*мм*, $n^{20}D$, т. пл. семикарбазона (СК) и т. пл. ДФГ в °С): $CH_3(CH_2)_3$—, 66, 110—117°/0,1, 1,486; 121 (из сп.), —; *цис*-$CH_3CH{=}CHCH_2$—, 70, 120—122/0,5, 1,4982, —, —; *транс*-$CH_3CH{=}CHCH_2$—, 89, 116—117/0,1, 1,4982, —, 119—120 (из сп.); $CH_3C{\equiv}CCH_2$—, —, 118—121/0,1, 1,507, —, —; $CH_3(CH_2)_4$—, 62, 120—123/0,05, 1,4842, —, 72 (из сп.); *транс*-$CH{\equiv}CCH{=}CHCH_2$—, 55, 125—127/10^{-3}, 1,5239, 141—142 (из сп.), —. Алкилирование **I** соответствующими алкилгалогенидами в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3 приводит к тем же МКЦ, что и в случае C_2H_5ONa. **VII** при кипячении 8 час. с 15%-ным спирт. KOH, последующем подкислении и нагревании (1 час) при 50° превращается в 2-аллил-3-метилциклогексен-2-он (**VIII**), выход 64%, т. кип. 65—66°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5050; СК, т. пл. 172—173° (из сп.). Аналогично получены следующие МЦ (перечисляются заместитель в положении 2, выход в %, т. кип. в С°/*мм*, $n^{20}D$, т. пл. СК, т. пл. ДФГ в °С): $CH_3(CH_2)_2$—, 40 (считая на **I**), 100—101/10, 1,4871, 179—180,5 (из водн. сп.), —; $CH_3(CH_2)_3$—, 57, 63/0,1, 1,4875, 154—155,5° (из водн. сп.), 144 (из сп.); *цис*-$CH_3CH{=}CHCH_2$—, 60, 78—79/0,2, 1,5070, 175—176 (из сп.), 147—149; *транс*-$CH_3CH{=}CHCH_2$—, 45, 72—75/0,3, 1,5063, 173—175 (из этилацетата), —; $CH_3C{\equiv}CCH_2$, 30 (считая на **I**), 98—100/0,3 1,5186, 222—223 (из сп.), —; $CH_3(CH_2)_4$—, 54, 125/11, 1,4857, 149—150,5° (из водн. сп.), 109 (из сп.); *транс*-$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2$—, 54 (считая на **I**), 90—91/0,1, 1,5020, 159,5—161,5 (из водн. сп.), 118 (из сп.); *транс*-$CH_2{=}CHCH{=}CHCH_2$—, 44 (считая на **I**), 95—97°/0,25, 1.5372, 143,5—145,2 (из водн. сп.), —, *транс*-$CH{\equiv}CCH{=}CHCH_2$—, 40, 85—86°/0,05, 1,5408, 164—167 (разл.; из водн. сп.), 145,5—146,5 (из сп.); $CH_2{=}CHC{\equiv}CCH_2$—, 15 (считая на **I**), 100—101/0,2, 1,5354, 203,5—204,5 (из сп.), —. Восстановление **VIII** над $Pd/BaSO_4$ приводит к 3-метил-2-пропилциклогексен-2-ону, выход 81%. Гидрирование 3-метил-2-(пентен-4-ин-2-ил)-циклогексен-2-она над $Pd/PbCO_3/CaCO_3$ в этилацетате приводит к 3-метил-2-(*цис*-пентадиен-2,4-ил)-циклогексен-2-ону, выход 46%, т. кип. 95—96°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5196; СК, т. пл. 168—170° (из сп.); ДФГ, т. пл. 118—120° (из водн. сп.). При восстановлении 3-метил-2-(*транс*-пентен-2-ин-4-ил)-циклогексен-2-она над $Pd/CaCO_3$ получают 3-метил-2-(*транс*-пентадиен-2,4-ил)-циклогексен-2-он (**IX**), т. кип. 77°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,520; ДФГ, т. пл. 126° (из сп.). **IX** получен также при алкилировании **I** *транс*-пентадиен-2,4-илхлоридом и последующим декарбоксилированием; СК **IX**, т. пл. 136—146° (из $CH_3O(CH_2)_2OH$). Наличие заместителя в МЦ в положении 2 подтверждается встречным синтезом 3-метил-2-кротилциклогексен-2-она из йодметилата 4-диэтиламинобутанона-2 и Na-производного этилового эфира 3-оксооктен-6-овой к-ты с последующей циклизацией и декарбоксилированием продукта конденсации. МЦ не ацетилируются при взаимодействии с $(CH_3COO)_2Hg$. При кипячении **VIII** с $(C_2H_5)_2CO_3$ в присутствии NaH в абс. эфире в токе N_2 получают 2-аллил-3-метил-6-карбэтоксициклогексен-2-он, выход 52%, т. кип. 115—116°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5022, который при взаимодействии с *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ дает 2-аллил-3-метил-6-карбэтокси-6-хлорциклогексен-2-он, т. кип. 104—105°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,500. Приведены кривые УФ-спектров **IX**, СК **IX**, 3-метил-2-пентилциклогексен-2-она и его СК и УФ-спектры **III**, **IV**, **VII**, **IX**, эфира **V** с **VI**, а также всех МЦ и их СК. Н. Кологривова

63679. **Пикротоксин и тутин. Часть VIII.** **Д ж о н с, С л е й т е р, В у д с, Б р а ш, Д ж и** (Picrotoxin and tutin. Part VIII. J o h n s R. B., S l a t e r S. N., W o o d s R. J., B r a s c h D., G e e R o y), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4715—4727 (англ.)

Изучалось гидроксилирование двойной связи пикротоксинина (**I**), ацетилирование и определение активного водорода. Описано восстановление **I** и его производных $LiAlH_4$ и действие HJO_4 на продукты восстановления. Полученные результаты позволяют предложить для **I** полуацетальную структуру (А или Б). Оксидикротоксининформиат (**II**) получен обработкой **I** H_2O_2 в 98%-ной HCOOH, т. пл. 237—238° (из водн. диоксана). При кипячении **II** с 2,5%-ной HCOOH в диоксане получен оксипикротоксинин (**III**) $C_{15}H_{16}O_7$, т. пл. 249—250° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{16}D$ —90° (ацетон). Ацетат **III**, т. пл. 236° (из водн. ацетона). Действием C_6H_5COOOH в ацетоне на **I** получено в-во, т. пл. 185°, состоящее главным образом из изомерного с **III** эпоксида; из маточного р-ра выделен диоксипикротоксинин (**IV**), т. пл. 262° (разл.; из водн. ацетона), $[\alpha]^{17}D$ —65° (ацетон). Триацетат **IV**, т. пл. 240° (из водн. ацетона). **IV** при обработке HJO_4 дал α-пикротоксинон (**V**), т. пл. 210—220°, $[\alpha]^{17}D$ —10,3° (сп.). **V** был охарактеризован превращением в β-пикротоксинон (**VI**) и пикротоксоновую к-ту. Из **III** при гидролизе водн. щелочью образуется оксипикротоксиновая к-та $C_{15}H_{18}O_8$ (**VII**), т. пл. 238—239° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —42° (этанол); она же получена при омылении **II** водн. щелочью и при обработке α-пикротоксиновой к-ты (**VIII**) C_6H_5COOOH в смеси ацетон-$CHCl_3$. Из **VIII** с 17%-ной H_2O_2 в 95%-ной HCOOH образуется к-та, изомер **VII**, т. пл. 227° (разл.), $[\alpha]^{18}D$ —47,5° (сп.). Р-р ацетилнеопикротоксинина (**IX**) в ацетоне при обработке C_6H_5COOOH дал ацетилоксинеопикротоксинин $C_{17}H_{18}O_8$, т. пл. 251—252° (из водн. ацетона). При действии на **IX** 17%-ной H_2O_2 и 98%-ной HCOOH получено в-во того же состава, т. пл. 244°. Метиловый эфир β-бромпикротоксиновой к-ты, а также свободная к-та при восстановлении $LiAlH_4$ дают спирт $C_{15}H_{21}O_6Br \cdot H_2O$ (**X**), т. пл. 178°, $[\alpha]^{18}D$ —90° (сп.). β-Бромпикротоксинин в этих же условиях образует спирт $C_{15}H_{23}O_6Br$ (**XI**), т. пл. 219° (разл.), $[\alpha]^{19}D$ —112° (сп.), и спирт $C_{15}H_{21}O_6Br$, т. пл. 205° (разл.). **I** при восстановлении $LiAlH_4$ и последующем хроматографировании на Al_2O_3 дал спирт $C_{15}H_{20}O_6$ (**XII**), т. пл. 212° (из CH_3OH); его метиловый эфир (с CH_2N_2), т. пл. 170° (оба из CH_3OH). Этот же эфир, полученный из **XII** действием $(CH_3)_2SO_4$, имеет т. пл.

176° (из водн. сп.). При действии на **XI** Zn-пыли + $+NH_4Cl$ обазуется в-во с т. пл. 226° и в-во $C_{15}H_{22}O_6$, т. пл. 153° (из CH_3OH). **X** с HJO_4 дает кетон $C_{14}H_{17}O_5Br$

A Б R = $CH_2C(CH_3)$—

(**XIII**), т. пл. 200—201°, $[\alpha]^{18}D$ —46,5° (ацетон). 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 282° (разл.; из сп.). **XIII** при восстановлении $LiAlH_4$ дал спирт $C_{14}H_{19}O_5Br$, т. пл. 174° (из воды). **XI** с HJO_4 дал лактон $C_{15}H_{22}O_7$, т. пл. 255° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —85° (сп.), и другое в-во $C_{15}H_{24}O_6$ (**XIV**), т. пл. 227° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ $-116 \pm 13°$ (сп.). Пикротин (**XV**) с $(CH_3CO)_2O + H_2SO_4$ образует **IX**, в-во, т. пл. 300°, и изомер **IX**, т. пл. 245°, дающий депрессию с моноацетилпикротином. Из **XV** и $(CH_3CO)_2O$ + безводн. $FeCl_3$ получены диацетат $C_{19}H_{22}O_9$, т. пл. 200° (из сп.), и ангидропикротин. При р-ции с CH_2N_2 из **V** образуется эфир $C_{16}H_{18}O_7N_2$, т. пл. 202° (разл.; из сп.), а из **VI** — в-во, т. пл. 198° (разл.). Приведены данные ИК-спектров **I**, дигидро-**I**, *нео*-**I**, α-Br-**I**, β-Br-**I**, Br-*нео*-**I**, эпоксида **I**, нового изомера **IX**, **X**, **XII**, **XIII** **XIV** и **XV** и УФ-спектра **XIII**. Часть VII, РЖХим, 1955, 49072. Л. Аксанова

63680. Ультрафиолетовые спектры поглощения депсидов и депсидонов, выделенных из лишайников. Хейл (Ultraviolet absorption spectra of lichen depsides and depsidones. Hale Mason E.), Science, 1956, **123**, № 3199, 671 (англ.)

Приведены кривые УФ-спектров депсидов и депсидонов, являющихся производными орсина или β-орсина (2,6-диокси-*n*-ксилол), в спирт. р-рах. Спектры этих соединений отличаются от спектров других в-в, входящих в состав лишайников. Р. Топштейн

63681. α-Метилтроповая кислота. Исправление. Фостер, Инг (α-Methyltropic acid — a correction. Foster R., Ing H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 925—926 (англ.)

В исправление предыдущего сообщения (РЖХим, 1957, 15497) показано, что к-та, полученная действием HNO_2 на этиловый эфир β-амино-α-метил-α-фенилпропионовой к-ты и последующим омылением сложноэфирной группы, и описанная ранее как α-метилтроповая к-та (**I**), является α-бензилмолочной к-той (**II**). Описанные в том же сообщении этиловый, тропиновый и ψ-тропиновый эфиры **I** в действительности являются соответствующими эфирами **II**. Строение **II** подтверждено синтезом. 25 *г* бисульфитного производного бензилметилкетона в 150 *мл* воды обработали 12 *г* KCN при 0—5°, циангидрин извлекли эфиром и гидролизовали кипячением 3 часа с 200 *мл* 5 н. HCl. После кристаллизации из C_6H_6 получили **II**.
Л. Алексеева

63682. Окисление некоторых синтетических меланинов. Бинс, Суон (Oxidation of some synthetic melanins. Binns F., Swan G. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 13, 396—397 (англ.)

При действии щел. р-ра H_2O_2 на меланин (**I**) из тирозина (**II**), 3,4-диоксифенилаланина, а также из 3,4-диоксифенилэтиламина и 5,6-диоксииндола, в продуктах окисления при помощи хроматографии на бумаге обнаружены пирролдикарбоновая-2,3 (**III**) и пирролтрикарбоновая-2,3,5 (**IV**) к-ты. Не растворимый в разб. к-те остаток, получаемый при окислении **I** из **II** (88% первоначального веса), больше, чем при окислении других **I**. Этот остаток при повторной обработке щел. р-ром H_2O_2 вновь дает **III** и **IV**. Кол-во получаемых **III** и **IV** очень невелико. Г. Браз

63683. Гликозиды флавонов из листьев ***Chamaecyparis obtusa*** **var.** ***breviramea*** **Masters. Кариёнэ, Фукуи** (チヤボヒバ葉のフラボン配糖體について. 刈米達過夫, 福井義雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 3, 343—344 (японск.; рез. англ.)

900 *г* свежих листьев экстрагируют метанолом и получают глюкозид дистилина (**I**), выход 15 *г*, желтый порошок; 10 *г* **I** гидролизом 5%-ной H_2SO_4 превращают в дистилин (**II**) $C_{15}H_{12}O_7$, выход 0,8 *г*, т. пл. 240—242° (разл.), и глюкозу; пентаацетил-**II**, т. пл. 150—151°; тетраметил-**II**, т. пл. 158—159°; **II** при окислении на воздухе дает пентаацетилкверцетин, т. пл. 193—195°.

Chem. Abstrs, 1956, № 13, 9526. K. Kitsuta

63684. Химия грибов. Часть XXIII. Тумулозовая кислота. Корт, Гаскойн, Хокер, Ральф, Робертсон, Саймс (The chemistry of fungi. Part XXIII. Tumulosic acid. Cort L. A., Gascoigne R. W., Holker J. S. E., Ralf B. J., Robertson A., Simes J. J. H.), J. Chem. Soc., 1954, Nov., 3713—3721 (англ.).

Исследовалось строение к-т, входящих в состав их смеси (т. пл. 318° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +8,6° (*c* 4,5; C_5H_5N)), выделенной в форме Na-солей из паразитирующих на деревьях грибков *Polyporus tumulosus* Cooke (~ 3%), *P. australiensis Wake field* (2%) или *Poria cocos* Wolf, выращенных в искусств. условиях. Для тумулозовой к-ты $C_{31}H_{50}O_4$ (**I**) предложено строение 3β 16α-диоксиэбурико-8,24(28)-диеновой-21 к-ты [1 - (3β,16α-диокси-4,4,10,13,14-пентаметил-1,2,3,4,5,6 7,10, 11,12,13,14-додекагидроциклопентанфенантрен-(17)-ил)-1-карбокси-3-(α′-изопропилвинил)-пропан]; в дегидротумулозовой к-те $C_{31}H_{48}O_4$ (**II**) двойные связи находятся в положениях 7,9(11) и 24(28). Смесь метиловых эфиров **I** и **II**, т. пл. 163—164,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +28° (*c* 2,6); смесь диацетатов метиловых эфиров, т. пл. 155—156,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +7,0° (*c* 2,2); смесь диацетатов **I** и **II**, т. пл. 229—230° (из разб. сп.), $[\alpha]D$ +6.4° (*c* 8,5; C_5H_5N). Из 43,2 *г* смеси последних выделено хроматографически 3,2 *г* диацетата **I** (**III**) (из разб. сп. пластинки + палочки, т. пл. 217—228°; механически отделенные палочки, т. пл. 214°; из разб. ацетона, т. пл. 228° (спекание при 214°)), $[\alpha]D$ +6,7° (*c* 2,01). При дезацетилировании K-соли, полученной из 210 *мг* **III**, выделено 116 *мг* аморфной **I**, т. разл. 306° (из разб. сп.), $[\alpha]D$ +8,1° (*c* 3,30; C_5H_5N). Метиловый эфир **I**, т. пл. 164—164,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +26,6° (*c* 1,69); метиловый эфир **III** (**IV**), т. пл. 159—159,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +6,5° (*c* 0,70). Гидрирование 1 *г* **III** приводит к диацетату дигидротумулозовой к-ты (**V**), выход 0,8 *г*, т. пл. 231—231,5° (из разб. сп.), $[\alpha]D$ +1,5° (*c* 0,77). Метиловый эфир **V** (**VI**), т. пл. 183—184° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]D$ +1,4° (*c* 8,4). С OsO_4 1,35 *г* **VI** дает 105 *мг* диола, т. пл. 198—199° (из CH_3OH). Окисление 0,77 *г* **I** (по Оппенауеру) приводит к дикетокислоте (**VII**), выход 0,185 *г*, т. разл. 280—281° (из разб. сп.). С SeO_2 0,5 *г* **VI** дает 0,28 *г* метилового эфира диацетата дегидродигидротумулозовой к-ты (**VIII**), т. пл. 170—170,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +2,1° (*c* 1,18). В тех же условиях получено 0,25 *г* **VIII** из 0,5 *г* смеси диацетатов метиловых эфиров **I** и **II**. Гидрирование 80 *г* смеси к-т с последующим ацетилированием и окислением (SeO_2) приводит к дегидродигидротумулозовой к-те (**IX**), выход 1,4 *г*, т. разл. 324° (из разб. сп.), $[\alpha]D$ +26° (*c* 2,1; сп.), диацетильное производное (**X**), т. пл. 231° (из сп.), $[\alpha]D$ +21,5° (*c* 2,12). Из 11 *г* **VIII** получено 5,9 *г* метилового эфира **IX** (**XI**), т. пл. 184,5—185,5° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]D$ +27° (*c* 2,8). **XI** получен также этерификацией **IX** (CH_2N_2). Окисление **XI** (CrO_3) приводит к метиловому эфиру 3,16-дикетодегидродигидротумулозовой к-ты (**XII**), т. пл. 169—169,5° (из

CH_3OH или ацетона), $[\alpha]D$ --67° (*c* 0,98); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. разл. 264—266° (из водн. диоксана). Восстановление **XII** по Кижнеру с последующей этерификацией (CH_2N_2) приводит к метиловому эфиру дегидродезоксидигидротумулозовой к-ты (**XIII**), т. пл. 134° (из разб. CH_3OH), $[\alpha]D$ +45° (*c* 0,91). В тех же условиях **XIII** получен и из синтезированного ранее метилового эфира 3-кетодегидродигидроэбурикоевой к-ты. При выращивании различных штаммов *Poria cocos* Wolf в искусств. условиях мицелии трех штаммов содержали смесь эбурикоевой ($C_{31}H_{50}O_3$) (**XIV**) и дегидроэбурикоевой ($C_{31}H_{48}O_3$) к-т, из мицелия четвертого штамма была выделена смесь **I** и **II**. **XIV** выделена также из мицелия *Polyporus hispidus*. Приведены спектральные характеристики смесей к-т и их эфиров, а также **VII**, **VIII**, **IX**, **X**, **XI**, **XII** и **XIII**. Сообщение XXII см. РЖХим, 1953, 39728.

Р. Топштейн

63685. Химия грибов. Часть XXV. Оосiореин — метаболит *Chaetomium aureum Chivers*. **Ллойд, Робертсон, Санки, Уолли** (The chemistry of fungi. Part XXV. Oosporein, a metabolite of Chaetomium aureum chivers. Lloyd G., Robertson Alexander, Sankey G. B., Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2163—2165 (англ.)

Из мицелия и культуральной жидкости *Chaetomium aureum* петр. эфиром, эфиром и ацетоном извлечен ооспореин (I) (см. Kögl, van Wessem, Rac. trav. chim., 1944, **63**, 5). Состав среды (*г/л*): глюкоза 50, глицин 2, KH_2PO_4 2, $CaCl_2$ 0,5, экстракт солода 1,4, $(NH_4)_2SO_4$ 0,3, $MgSO_4$ 0,25, H_3BO_3 0,5, $FeCl_3$ 0,25 TlCl 0,5, KJ 0,05, $CuSO_4$ 0,05, $MnCl_2$ 0,5, $ZnSO_4$ 0,5; рост 21 день (25—30°), выход **I** 0,02—0,11 *г/л*, т. пл. 260—275° (разл., из ацетона + петр. эф.). Тетраацетат **I**, т. пл. 191° (из этилацетата + петр. эф.). Окта-O-ацетилтетрагидро-I, т. пл. 250° (из сп.). Метилированием **I** большим избытком CH_2N_2 получен тетра-O-метилооспореин (**II**), т. пл. 125° (из петр. эф., затем очищен хроматографированием из бзл. на Al_2O_3). При 4 молях CH_2N_2 образуются два изомерных триметиловых эфира **I**, т. пл. 154° и 192° (из водн. CH_3OH); действием избытка CH_2N_2 они переводятся в **II**. Гидрированием 3 *г* **II** в 150 *мл* CH_3OH с Pd/C (30 мин.), а также восстановлением **II** посредством SO_2 в CH_3OH получен тетрагидротетра-O-метилооспореин (**III**) выход (в первом случае) 2,2 *г*, т. пл. 197° (из водн. CH_3OH). Тетраацетат **III** (из 0,2 *г* **III**, 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 2 каплями конц. H_2SO_4, 100°, 15 мин.), выход 0,18 *г*, т. пл. 146° (из разб. CH_3COOH); он же образуется из **II** при восстановительном ацетилировании. При метилировании **III** (посредством $(CH_3)_2SO_4$ или $CH_3J + K_2CO_3$ в ацетоне) образуется смесь 1,3,4,5,6,8-гексаметокси-2,7-диметилдибензофурана (**IV**), т. пл. 141—142° (из CH_3OH), и тетрагидроокта-O-метилооспореина, т. пл. 179° (из CH_3OH). Из **IV** деметилированием ($HJ + CH_3COOH$ при кипячении) получен 1,3,4,5,6,8-гексаокси-2,7-диметилдибензофуран (**V**), т. пл. 300° (разл., из CH_3OH), легко окисляющийся на воздухе. Гексаацетат **V** т. пл. 274° (из CH_3OH). Метилированием **V** переведен в **IV**.

В. Некрасов

63686. Химия грибов. Часть XXIV. Образование дихинонов. Дин, Осман, Робертсон (The chemistry of fungi. Part XXIV. The formation of diquinones. Dean F. M., Osman A. M., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 11—17 (англ.)

Исследовано катализируемое к-тами превращение хинонов в дихиноны. Р-цией метоксибензохинона-1,4 (I) с HCl получено описанное ранее «синее в-во» (**II**) (Erdtman, Proc. Roy. Soc., 1934, **A143**, 191) и 2-хлор-5-метоксихинол (**III**); при аналогичной р-ции 2-метокси-6-*н*-пропилбензохинона-1,4 (**IV**) образуются 2-хлор-5-метокси-3-*н*-пропилхинол (**V**), 4,4′-диметокси-6,6′-ди-*н*-пропилдифенил-2,5,2′,5′-дихинон (**VI**) и, несколько неожиданно, 2,8-диокси-3,7-диметокси-1,9-ди-*н*-пропилдибензофуран (**VII**), полученный также при конденсации 2-метокси-6-*н*-пропилхинола (**VIII**) с **IV**. Образование **II** не наблюдается, что объясняется влиянием *н*-C_3H_7-групп. Дибензофуран **VII** легко окисляется $FeCl_3$ в дихинон **VI**, восстановленный SO_2 в 3,6,3′,6′-тетраокси-4,4′-диметокси-2,2′-ди-*н*-пропилдифенил (**IX**), т. пл. 190° (из водн. CH_3OH); тетраацетильное производное, т. пл. 160°, $\lambda_{макс}$ 280 *мμ* (lg ε 3,6); нагреванием с P_2O_5 или действием HCl (к-ты) **IX** превращается в **VII**. Предположено, что р-ция самоконденсации хинонов является ионной. Исследована р-ция конденсации *n*-бензохинона (**X**) с C-метилфлорацетофеноном (**XI**), причем в зависимости от условий р-ции получены 2,5-ди-(3′-ацетил-2′,4′,6′-триокси-5′-метилфенил)-бензохинон-1,4 (**XII**) или соответствующий хинол (**XIII**); аналогично из флороглюцина (**XIV**) и 2,6-диметоксибензохинона-1,4 (**XV**) получен 3,6,2′,4′,6′-пентаокси-2,4-диметоксидифенил (**XVI**). **IV** синтезирован из 6-аллилгваякола (**XVII**), гидрированного в 6-*н*-пропилгваякол (**XVIII**), окислением которого персульфатом получен хинол **VIII**, окисленный далее в **IV**. Строение **V** доказано встречным синтезом по схеме: 5-хлоргваякол (**XIX**) → аллиловый эфир **XIX** (**XX**) → 5-хлор-6-аллилгваякол (**XXI**) → 5-хлор-6-*н*-пропилгваякол (**XXII**) → 2-хлор-5-метокси-3-*н*-пропилбензохинон-1,4 (**XXIII**) → **V**. Строение **VII** в виде диацетильного производного (**XXIV**) доказано синтезом из 2,5,2′,5′-тетраокси-4,4′-диметоксидифенила (**XXV**), циклизованного нагреванием с H_3PO_4 в 2,8-диокси-3,7-диметоксибензофуран (**XXVI**), аллиловый эфир которого (**XXVII**) нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ в диэтиланилине превращен в 2,8-диацетокси-3,7-диметокси-1,9-диаллилдибензофуран (**XXVIII**), гидрированный в **XXIV**. 6 *г* **XVII** в 100 *мл* CH_3OH гидрируют над 1 *г* 2%-ного Pd/C и

XII

VII R = C_3H_7, R′ = H, **XXIV** R = C_3H_7, R′ = CH_3CO; **XXVI** R = R′ = H; **XXVII** R = H, R′ = $CH_2CH = CH_2$; **XXVIII** R = $CH_2CH = CH_2$, R′ = $COCH_3$

получают **XVIII**, выход 5 *г*, т. кип. 142°/20 *мм*. К р-ру 5 *г* **XVIII** в 10%-ном NaOH приливают р-р 7 *г* $K_2S_2O_8$ в 250 *мл* воды, оставляют на 12 час., подкисляют, нагревают 1 час при 100°, извлекают эфиром и выделяют **VIII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 106°. 6 *г* **VIII** в 30 *мл* CH_3COOH окисляют (0°, 30 мин.) 100 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3 и получают **IV**, выход колич., т. пл. 78—79° (из петр. эф.) $\lambda_{макс}$ 266 *мμ* (lg ε 4,25). **IV** синтезируют также перегруппировкой (нагревание в хинолине) O-аллил-4-нитрогваякола, т. пл. 53°, в 6-аллил-4-нитрогваякол, т. пл. 72° (из петр. эф.), каталитич. гидрированием и восстановлением которого получают 4-амино-6-*н*-пропилгваякол, окисляемый $Fe_2(SO_4)_3$ в **IV**, или сочетанием **XVIII** с хлористым сульфофенилдиазонием (**XIX**), восстановлением образующегося красителя $SnCl_2$ и HCl и окислением продукта восстановления $Fe_2(SO_4)_3$ в **IV**. Кипятят 4 часа смесь 6,0 *г* **XIX**, 6 *г* K_2CO_3 и 5,5 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ (**XXX**) в 100 *мл* ацетона и получают **XX**, выход 5 *г*, т. кип. 142°/20 *мм*. Смесь 4,5 *г* **XX** и 4 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ кипятят 1 час, разбавляют

эфиром, извлекают основание разб. H_2SO_4 и выделяют **XXI**, выход 3,7 *г*, т. кип. 150°/20 *мм*; эфир бензойной к-ты, т. пл. 78° (из CH_3OH). 8 *г* **XXI** в 30 *мл* CH_3OH гидрируют над 2 *г* 0,5%-ного Pd/C и получают **XXII**, выход 7,5 *г*, т. кип. 156°/20 *мм*; эфир бензойной к-ты, т. пл. 100° (из сп.). Р-р 4 *г* **XXII** в 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH смешивают при 0° с р-ром **XXIX** (из 6 *г* сульфаниловой к-ты), оставляют на ~ 12 час., добавляют 22 *мл* конц. HCl и 10 *г* $SnCl_2$, нагревают при 90° до появления коричневой окраски, добавляют 80 *г* $Fe_2(SO_4)_3$, перегоняют с паром и извлекают эфиром **XXIII**, выход 2 *г*, т. пл. 92° (из петр. эф.). В суспензию 1 *г* **XXIII** в 50 *мл* воды пропускают SO_2 и получают **V**, выход 0,8 *г*, т. пл. 103—104° (из петр. эф.). Смесь 10 *г* **II**, 2 *г* Zn-пыли и 200 *мл* 55%-ной CH_3COOH кипятят до исчезновения синей окраски, добавляют 5 *мл* 2 н. р-ра HCl и получают **XXV**, выход 7,2 *г*, т. пл. 210° (разл.). 4 *г* **XXV** добавляют при 180° к 25 *мл* конц. H_3PO_4, разбавляют водой и получают **XXVI**, т. пл. 188° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 316 *мμ* (lg ε 4,4); диацетильное производное, т. пл. 200° (из водн. сп.). Смесь 2 *г* **XXVI**, 2 *г* K_2CO_3 и 1,6 *мл* **XXX** кипятят 6 час. в 200 *мл* ацетона и получают **XXVII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 112—113° (из сп.). Смесь 5 *г* **XXVII**, 40 *мл* диэтиланилина и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 5 час. при 180—190° в атмосфере N_2, добавляют 200 *мл* эфира, извлекают основание разб. HCl, отгоняют р-ритель и выделяют **XXVIII**, выход 1,8 *г*, т. пл. 166° (из сп.). Гидрированием 0,5 *г* **XXVIII** в 200 *мл* спирта над 0,5 *г* 2%-ного Pd/C получают **XXIV**, выход 0,5 *г*, т. пл. 169° (из сп.). В р-р 2 *г* **IV** в 50 *мл* $CHCl_3$ за 1 час пропускают HCl (газ), отгоняют в вакууме р-ритель и выделяют незначительное кол-во **V**, т. пл. 103° (из петр. эф.), **VI**, выход 0,6 *г*, т. пл. 172° (из CH_3OH), т. возг. 180°/0,001 *мм*, $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (lg ε 4,3), и **VII**, выход 0,7 *г*, т. пл. 152°, т. возг. 170°/0,001 *мм*, $\lambda_{макс}$ 227, 312*мμ* (lg ε 4,6; 4,45); при проведении р-ции в эфире получают **V**, выход 0,6 *г*, **VI**, выход 0,4 *г*, и **VII**, выход 0,5 *г*. В р-р 1 *г* **I** в 25 *мл* $CHCl_3$ пропускают (0°, 5 мин.) HCl (газ) и отделяют **II**, выход 0,95 *г*; от фильтрата отгоняют $CHCl_3$ и из остатка извлекают петролейным эфиром **III**, т. пл. 128° (из петр. эф.). В р-р 0,05 *г* **IV** и 0,05 *г* **VIII** в 50 *мл* $CHCl_3$ пропускают 1 час слабый ток HCl (газа), отгоняют $CHCl_3$ и извлекают горячим петролейным эфиром **VII**, выход 0,07 *г*. Смесь 1,1 *г* **X**, 0,9 *г* **XI** и 30 *мл* CH_3COOH размешивают 24 часа и получают **XII**, выход 0,8 *г*, т. пл. 245° (разл.); из маточного р-ра выделяют хингидрон, т. пл. 171° (разл.). Смесь 0,55 *г* **X**, 0,9 *г* **XI** и 10 *мл* CH_3COOH нагревают 1 час при 60°, оставляют на ~12 час. и получают **XIII**, выход 0,85 *г*, т. пл. 270° (разл.). **XIII** получают также восстановлением суспензии 0,3 *г* **XVI** в 4 *мл* CH_3COOH и 1 *мл* воды действием 0,3 *г* $NaHSO_3$. Смесь 1,3 *г* **XIV** и 1,7 *г* **XV** смачивают CH_3COOH, нагревают и получают **XVI**, т. пл. 250° (разл.).

Д. Витковский

63687. Химическое строение дигитолутеина, желтого пигмента наперстянки. Жано, Шабасс-Массонно, Граве, Гутарель (Constitution chimique de la digitolutéine, pigment jaune de la digitale. Janot Maurice-Marie, Chabasse-Massonneau Jacqueline, Graeve Paul de, Goutarel Robert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 108—113 (франц.)

Пигмент наперстянки — дигитолутеин (I) $C_{16}H_{12}O_4$ (РЖХимБх, 1955, 4524) является 1-метокси-2-окси-3-метилантрахиноном. Для очистки 200 *мг* **I** ацетилируют $(CH_3CO)_2O + CH_3COONa$ (кипячение 6 час.), выход моноацетата (II) 180 *мг*, т. пл. 207—208° (из сп.), т. возг. 170°/0,01 *мм*. Омылением 100 *мг* **II** (0,5 н. KOH, кипячение, 30 мин.) получают **I**, выход 85 *мг*, т. пл. 222° (из CH_3OH), т. возг. 130°/0,01 *мм*, *R* 0,92 (насыщ. водой C_4H_9OH-CH_3COOH, 4 : 1). При перегонке над Zn-пылью в атмосфере H_2 **I** дает β-метилантрацен (III). При кипячении (2 часа) 100 *мг* **I** с 0,5 *мл* 48%-ной HBr и 5 *мл* CH_3COOH получен 1,2-диокси-3-метилантрахинон (IV), выход 80 *мг*, т. пл. 246—247° (из сп.). При сплавлении **I** с KOH (290°) также образуется **IV**. Ацетилированием 80 *мг* **IX** (как **I**) получен диацетат, выход 85 *мг*, т. пл. 213° (из сп.). Из 100 *мг* **I** или 60 *мг* **III** действием CH_2N_2 получен 1,2-диметокси-3-метилентрахинон (V), выход соответственно 85 и 50 *мг*, т. пл. 132—133° (из CH_3OH), т. возг. 120°/0,01 *мм*. Нитрованием 2-окси-3-метилантрахинона (KNO_3 в среде H_2SO_4) получено 1-нитропроизводное, т. пл. 272°; действием CH_2N_2 250 *мг* его превращено в 1-нитро-2-метокси-3-метилантрахинон (VI), выход 170 *мг*, т. пл. 206° (из CH_3COOH). При обработке CH_3OK **VI** переходит в **V**. Приведены кривые ИК-спектров **I**, **IV** и **V**. Т-ры плавления исправлены.

Р. Топштейн

63688. Строение пелтогинола. Чжань, Форсайт, Хассалл (Constitution of peltogynol. Chan W. R., Forsyth W. G. C., Hassall C. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 9, 264—265 (англ.)

Для пелтогинола (I) принимается строение с HO-группой при $C_{(4)}$. Его триметиловый эфир не реагирует с HJO_4, но окисляется MnO_2 в нейтр. в-во

(II), $C_{19}H_{18}O_6$, т. пл. 211—213°, $[\alpha]^{30}D$ +279±2°, которое с 10%-ным р-ром NaOH (100°) изомеризуется в оксихалкон (III), $C_{19}H_{18}O_6$, т. пл. 125. При каталитич. гидрировании **III** дает в-во $C_{19}H_{20}O_6$, (IV), т. пл. 139—140°, при метилировании — в-во $C_{20}H_{20}O_6$, т. пл. 138°, а при окислении $KMnO_4$ в ацетоне) — 2-окси-4-метоксибензойную к-ту. Приведены данные УФ- и ИК-спектров **II** и **IV** и ИК-спектра **III**.

Г. Челпанова

63689. Синтез кинетина и его производных. Супневский Я., Баны Т., Бюл. Польской АН, 1956, отд. 2, 4, № 10, 385—388

При нагревании (135—140°, 17 час.) 1,9 *г* 6-метилмеркаптопурина (I) с 3,4 *г* α-фурилметиламина получают кинетин или 6-(α-фурилметил)-аминопурин (в оригинале «аминоаденин»), выход 75,2%, т. пл. 275° (из абс. сп.) (см. РЖХимБх, 1956, 20815; РЖХим, 1956, 43327). Аналогично синтезируют тиокинетин из 2 *г* **I** и 3 *мл* α-тиенилметиламина (130°, 24 часа), выход 57,1%, т. пл. 246—247° (из сп.). При нагревании упаренного р-ра 4-аминометилимидазола (из 1,7 *г* его дихлоргидрата и р-ра C_2H_5ONa в абс. сп.) с **I** (140°, 20 час.) образуется 6-(4-аминометилимидазолил)-пурин, выход 18,6%, т. пл. 210° (из сп.). 6-(2-аминотиазолил)-пурин синтезируют из 1 *г* **I** и 2 *г* аминотиазола в 2 *мл* абс. спирта (145°, 48 час.), выход 40,4%; при нагревании до 350° не плавится. 6-(α-пиридил)-аминопурин (из 1 *г* **I** и 2 *г* α-аминопиридина в 2 *мл* абс. сп., 17 час., 145°) получают с выходом 62,3%, т. пл. 205—206° (из пиридина).

А. Лютенберг

63690. Строение стеркобилина. Грей, Николсон (Structure of stercobilin. Gray C. H., Nicholson D. C.), Nature, 1957, **179**, № 4553, 264—265 (англ.)

При окислении сторкобилина (I) разб. р-ром хромовой к-ты образуются гематинимид, кристаллич. дикарбоновая к-та и *транс*-метилэтилсукцинимид (II). Это подтверждает строение **I**, предложенное Берчем

(РЖХим, 1956, 13054). Приведены данные УФ- и ИК-спектров II. В. Антонов

См. также: Стероиды 64613—64616. Алкалоиды 63821. Витамины 64595. Антибиотики 64617—64622. Аминокислоты и белки 63143, 63279. Др. природн. в-ва 63511, 64603. Гидролиз белков 20855Бх. Реакция окиси этилена с белками и аминокислотами 20856Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

63691. Структура вируса желтой мозаики репы. Клаг, Финг, Франклин (Structure of turnip yellow mosaic virus. Klug A., Finch J. T., Franklin Rosalind E.), Nature, 1957, 179, № 4561, 683—684 (англ.)

Приведены результаты рентгенографич. исследования упаковки частиц вируса желтой мозаики репы (I) в кристаллах и расположения белковых субмолекул в индивидуальных частицах I. Элементарная ячейка содержит 16 частиц I, центры которых расположены в узлах куб. пространственно — центр. псевдоячейки с ребром 350 А. Значительно большие размеры истинной ячейки обусловлены тем, что чередующиеся вдоль ребра куба частицы повернуты друг относительно друга на 90° вокруг оси (100). Анализ кристаллич. структуры показывает, что частицы I сами по себе обладают куб. симметрией точечной группы 23. Наряду с этим наблюдается псевдосимметрия группы 532. Наличие симметрии 23 свидетельствует о том, что каждая частица I содержит кратное от 12 число субединиц. Добавочная симметрия 532 вероятнее всего обусловлена наличием истинной симметрии группы 532 в белковой части вируса; распределение интенсивности в рентгенограммах порошков согласуется с представлением о наличии 60 белковых субединиц, отстоящих друг от друга на 60 А и расположенных на вершинах усеченного додекаэдра. Число субединиц в нуклеиновой к-те вируса должно быть значительно меньше, чем в белковой части. С. Френкель

63692. Инфракрасные спектры полимеров. IV. Поливинилхлорид, поливинилиденхлорид и сополимеры. Кримм, Лян. V. Поливиниловый спирт. Кримм, Лян, Сезерленд (Infrared spectra of high polymers. IV. Polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, and copolymers. Krimm S., Liang C. Y. V. Polyvinyl alcohol. Krimm S., Liang C. Y., Sutherland G. B. B. M.), J. Polymer Sci., 1956, 22, № 100, 95—112; № 101, 227—247 (англ.; рез. нем., франц.)

IV. Получены ИК-спектры поглощения поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и их сополимеров в области 70—3000 *см*$^{-1}$. Проведен подробный анализ полученных данных и дана классификация колебательных частот. Для отнесения частот были использованы результаты рентгеноструктурного анализа. Структура, известная по данным рентгеноструктурного анализа, была определена независимо из ИК-спектра поглощения. Плоскость CCl_2 групп перпендикулярна к оси полимерной цепочки, а соседние группы CCl_2 колеблются друг по отношению к другу. Присутствие в спектре 4 валентных частот CCl_4 исключает спиральное строение полимерных цепочек.

V. Получены ИК-спектры поглощения поливинилового спирта (I) в области 70—3600 *см*$^{-1}$. В поляризованном свете спектры снимались от 330 до 3600 *см*$^{-1}$. Для точного отнесения колебательных частот был приготовлен дейтерированный на 90% (ОД) поливиниловый спирт. Дано отнесение и деполяризация наблюдавшихся полос поглощения. Установлено, что молекулы I имеют строение, предложенное Баном (Bunn C. W., Nature, 1948, 161, 929). Подробно проанализированы различные возможности отнесения колебательных частот, в особенности колебаний CH и OH, а также CO и CC, имеющих общие области частот, и приведены данные для частот дейтерированного поливинилового спирта. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 54583. Е. Покровский

63693. Влияние незначительных изменений в структуре соединений, моделирующих макромолекулы, на термодинамические свойства их растворов. Линхарт, Видеман, Бандре (De l'influence d'une petite modification structurale apportée á une semi-macromolécule sur les proprietes thermodynamiques de ses solutions. Lienhart A., Widemann M., Banderet A.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 9—21 (франц.; рез. англ., нем.)

Путем определения методом изотермич. дистилляции значений коэф. A_2 в разложении парц. свободной энергии р-рителя ΔF_0 по степеням молярной доли растворенного в-ва γ ($\Delta F_0 = RT\gamma + A_2\gamma^2 + ...$) для р-ров в бензоле *n*-пентатриаконтана ($C_{35}H_{72}$), а также ряда его производных изучалось влияние различных заместителей, а также разветвлений углеводородной цепи на ΔF_0. Установлено, что для разветвленных изомеров A_2 возрастает, а введение хлора, наоборот, снижает A_2. Еще сильнее, чем у хлорзамещенных, A_2 понижается у производных с двойными связями, причем влияние последних аддитивно и практически не зависит от положения их в молекуле. Для сохранения аддитивности важно, однако, чтобы двойные связи отделялись одна от другой несколькими группами CH_2. Введение фенильной группы или изъятие группы CH_2 из углеводородной цепи практически не влияет на величину A_2. Показано, что второй вириальный коэф. b в разложении энтропии р-рителя ($\Delta\bar{S} = R\gamma + b\gamma^2 + \ldots$) проявляет, в общем, такую же зависимость от изменений в строении и составе молекул, как A_2. Разница значений теплот смешения у исследованных в-в незначительна. М. Мосевицкий

63694. Применение метода светорассеяния в химии полимеров. Изучение растворов. Судзуки, Сайто (高分子化學における光散亂の應用・特に溶液特性の研究について．鐸木 三，齋藤睦英），化學の領域，Кагаку-но рёпки, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 2, 1—14 (японск.)

63695. Рассеяние света от трехмерной сетки геля. Юделсон, Рабинович (The light scattering behavior of three dimensional network gels. Yudelson Joseph, Rabinovitch Bernard), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 11, 1512—1518 (англ.)

Описана конструкция чувствительного фотоэлектрич. нефелометра, при помощи которого измеряется светорассеяние от пространственной сетки полимера. Изучена полимеризация полиглицерида себациновой к-ты (I) и полиглицерида гексагидрофталевой к-ты (II) путем измерения угловой зависимости гори-

зонтально H_u и вертикально V_u поляризованных компонент рассеянного света до и после гелеобразования. Изучение светорассеяния от I и II сильно затруднялось наличием кристаллов, образующихся из непрореагировавших мономеров, поглощением света этими системами и появлением флуоресценции, что заставило ввести соответствующие поправки. Для II кривые H_u и V_u симметричны относительно 90°; асимметрия кривой V_u для I обусловлена наличием небольшого кол-ва непрореагировавших кристаллич. остатков себациновой к-ты. Степень деполяризации рассеянного света для II выше 0,5 и увеличивается с возрастанием глубины р-ции. Показано, что изученные системы, несмотря на то, что в блоке полимер является твердым, ведут себя в смысле светорассеяния как простые жидкости. Рассмотрен вопрос о возможности применения метода светорассеяния для получения сведений о строении твердых тел. С. Котляр

63696. **Экспериментальное исследование эффекта Максвелла в растворах цепных макромолекул. Лере** (Étude expérimentale de l'effet Maxwell présenté par les solutions de macromoleculés en chaîne. Leray Joseph), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 167—179. Discuss. 180 (франц.; рез. англ., нем.)

Полимеры с гибкими и жесткими макромолекулами исследовались методом двулучепреломления в потоке. Авторы измеряли тангенс угла наклона α касательной к началу кривой экстинкции в р-рителях разной вязкости (η_0). В случае полистирола (гибкие цепочки) в диапазоне мол. весов M 520 000—10^7 результаты хорошо описываются эмпирич. ур-нием $\operatorname{tg}\alpha = A(M)f(c)\eta_0 + B(M)$, где c — конц-ия полимера. При этом член $B(M)$, определяющий внутреннюю вязкость η_i, равен bM, где b — константа. Использование приведенного ур-ния облегчает экстраполяцию угла экстинкции к c и $\eta_0 = 0$. В случае дезоксирибонуклеиновой к-ты (I) с $M = 6\cdot10^6$ показано, что в зависимости от η_0 она может вести себя, как жесткая (при малых η_0) или деформируемая частица. Переход из области ориентаций в область деформаций происходит вблизи $\eta_0 = 6$ *спуаз*. Показано, что в зависимости от способа получения образцы I с одинаковым M могут различаться по жесткости. С. Френкель

63697. **Об аддитивности конфигурационных и электростатических свойств полиэлектролитов в растворе. Лифсон** (On the additivity of the configurational and electrostatic properties of polyelectrolytes in solution. Lifson Shneior), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 431—442 (англ.; рез. нем., франц.)

На основе имеющегося литературного материала, включая данные автора, обсуждаются современные теории, связывающие размеры молекул полиэлектролитов в р-ре со степенью их ионизации и соответственно с ионным составом р-рителя. Во всех этих теориях принимается, что конфигурационные силы, действующие на молекулу полиэлектролита, можно рассчитать адекватным образом с помощью теории конфигурации обычных полимеров в р-ре, если известна свободная энергия макромолекулы. Поэтому при конкретных приложениях следует уточнить взаимосвязь конфигурационной и электростатической долей этой энергии (соответственно ΔF_k и $\Delta F_э$). В каждой из обсуждаемых теорий это делается поразному, что приводит к существенно различающимся результатам. В частности, допущение об аддитивности ΔF_k и $\Delta F_э$ приводит к недооценке ΔF_k, тогда как допущение об аддитивности потенциалов сил, действующих на каждый сегмент макромолекулы, приводит к переоценке ΔF_k. С. Френкель

63698. **Форма молекул и структурообразование в растворах полиакрилатов. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 133—137 (рез. англ.)

Путем электронно-микроскопич. исследования установлено наличие двух типов структур для полиакриловой к-ты и ее солей, характер которых обусловливается конфигурацией полииона: а) типично фибриллярные структуры в случае солей Na, Cs и четвертичных аммониевых оснований; фибриллы представляют собой асимметричные мол. цепочки, соединенные в «пачки» по 5—16 шт.; б) типично глобулярные структуры, образованные соединением мол. цепочек, свернутых в симметричные глобулы, без проникновения друг в друга (чистая к-та и ее Ва-соль). В случае полиакрилата Na наблюдались одновременно оба типа структур. Ю. Липатов

63699. **О теплотах набухания и растворения нитроцеллюлозы. Гальперин Д. И., Мосеев Л. И.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 2, 167—171 (рез. англ.)

Определены интегральные теплоты взаимодействия нитроцеллюлозы (12% N) с дибутилфталатом и ацетоном в широкой области конц-ий. Установлено, что образование энергетически насыщ. сольватного слоя имеет место при соотношении: 1 моль ацетона на 1 моль групп $—ONO_2$ и 1 моль дибутилфталата на 2,2 моля этих групп. Найден отрицательный температурный коэф. теплового эффекта для ацетона и бутилфталата, небольшой отрицательный коэф. для бутилфталата и положительный для трикрезилфосфата; последний объясняется влиянием кинетики набухания на экспериментально определяемый тепловой эффект набухания при низких т-рах. Ю. Липатов

63700. **Поведение в растворе химически синтезированных полиглюкоз. Мора** (Solution behavior of chemically synthesized polyglucoses. Mora P. T.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 103, 345—354. Discuss. 354 (англ.; рез. нем., франц.)

Определялись характеристич. вязкость [η] и мол. вес M шести полиглюкоз (I), полученных кислотно-катализированной поликонденсацией, согласно Паксу и Мора (Pacsu E., Mora P. T., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1045). Разветвленность I определяется только функциональностью глюкозы, однако бесконечная трехмерная сетка не образуется, так как вероятность ветвлений лишь приближается, но никогда не достигает своего крит. значения. Результирующая I состоит из сильно разветвленных сферич. макромолекул, легко растворимых в воде. В согласии с принятой схемой поликонденсации, каждая молекула содержит один непрореагировавший глюкозидный гидроксил: на это указывает совпадение среднечисленных M, измеренных осмотич. и хим. методами. Различия между среднечисленными и средневесовыми M (M_w) значительны, свидетельствуя о большой полидисперсности исследованных I. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ в диапазоне M_w 25 000—190 000 не прямолинейна, как у обычных полимеров, а загибается книзу, что указывает на увеличение степени разветвленности x с ростом M. Асимптота начального участка этого графика соответствует ур-нию $[\eta] = 2{,}8\cdot10^{-2}\ M_w^{1/3}$ (100 *мл/г*). Периодатное окисление фракционированных образцов I указывает на то, что фракционирование происходит не только по M, но и по x. С. Френкель

63701. **Замечания по фракционированию высокополимеров. I. О первой фракции при фракционном осаждении. II. Эффективность отделения в методе последовательного фракционирования. Каваи** (分別沈澱および分別溶解に對する注意. 第 1報. 逐次分別沈澱における第一フラクションを中心として. 第2報. 逐次分別法における分別の効果. 河合徹), 高分子化學, Ko-

бунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 118, 63—71; 71—78 (японск.)

I. Проведены расчеты эффективности отделения 1-й фракции из полимерной смеси, имеющей нормальное распределение по мол. весу. Установлено, что эффективность повышается с понижением кол-ва осадителя и при использовании нерастворителя с более слабой осаждающей способностью.

II. Рассчитана эффективность отделения *n*-й фракции в предположении распределения по мол. весу $F_n(m) \approx$ $\approx F(m) / \{1+(1/R_{n-1})\cdot\exp(a_{n-1}m)\}\{1+R_n\exp\ (-a_n^m)^n$ где m — мол. вес, $F(m)$ и $F_n(m)$ — соответственно распределение для образца и *n*-й фракции, a и R являются параметрами, связанными с отношением объема осадителя к объему р-ра. Из теоретич. рассмотрения сделан вывод, что наибольшая эффективность достигается в случае небольшого кол-ва осадителя с нерастворителем, имеющим слабую осаждающую способность.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 3, 1694. Eiichi Wada

63702. Кремнийорганические полимеры. I. Вискозиметрические исследования нефракционированных диметилполисилоксанов. Т а к э д а, Я м а д а (有機珪素重合 の研究. 第 1 報. 未分別ジメチルポリシロキサンの粘度的研究. 竹田政民, 山田瑛), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 118, 86—92 (японск.)

Определены мол. веса 4 видов кремневого масла и 4 видов линейных или циклич. диметилполисилоксанов на основе эмпирич. выражения Барри для связи между характеристич. вязкостью и мол. весом. Определены константы Хаггинса K', Мартина K_m и Шульца—Бляшке K_η. При этом K_m и K_η понижаются с повышением мол. веса, но K' почти постоянна для всех образцов.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 3, 1695. Eiichi Wada

63703. Вязкость растворов молекул с короткими цепями. Р е м п (Viscosités des solutions de molécules à chaine courte. R e m p p P.), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 103, 83—92 (франц.; рез. англ., нем.)

С целью выяснения влияния кислорода, включенного в цепные молекулы, на их физ.-мех. свойства определялась характеристич. вязкость [η] в четыреххлористом углероде и бензоле у *н*-парафинов, содержащих 7—28 атомов углерода, а также у кислородсодержащих соединений — эфиров, алкоксипроизводных диэтиленгликолей и др. Установлено, что у *н*-парафинов с кол-вом атомов углерода до 11 [η] имеет отрицательные значения. С заменой групп CH_2 на кислород [η] возрастает. Полученные эксперим. данные хорошо описываются зависимостью $[\eta] = -A + B\lg N$, где N — число звеньев в углеводородной цепи. Параметры A и B при наличии включений кислорода являются функциями отношения n_0/N, где n — число атомов кислорода в цепи. М. Мосевицкий

63704. О коацервации полиамидов. Т у р с к а я, Л а ч к о в с к и й (Sur la coacervation des polyamides. T u r s k a E l i g i a, Ł a c z k o w s k i M a r c e l i), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 285—292. Discuss. 292—295 (франц.; рез. нем., англ.)

Путем определения характеристич. вязкости [η] и анализа состава фаз изучалось образование коацерватов ε-капролактама в смеси фенола (55%) с этиленгликолем (45%) при наличии в системе добавок воды. В то время как другие добавки, не являющиеся р-рителем для полиамидов, понижают сольватацию макромолекул и приводят к агрегации и выпадению полимера в осадок, вода, вызывая свертывание макромолекул в плотные клубки (о чем свидетельствует, в частности, резкое падение [η]), не допускает агрегации, блокируя NH-группы, через которые осуществляются межмолекулярные водородные связи, приводящие к агрегации. Вследствие этого вода является необходимым компонентом при коацервации полиамидов. Показано, что с увеличением содержания полиамида в фазе коацервата в ней возрастает также содержание воды. Установлено также, что чем выше в системе содержание полиамида, тем больше миним. кол-во воды, необходимое для образования коацервата. Состав фаз определен также в зависимости от степени полимеризации полиамида. М. Мосевицкий

63705. Механизм набухания регенерированной целлюлозы. Н о в а к о в с к и й (Le mécanisme du gonflement de la cellulose régenerée. N o w a k o w s k i A l e k s a n d e r), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 104, 839—842 (франц.; рез. англ., нем.)

Для уточнения основных физ.-хим. закономерностей пропитки нитей пластич. материалами для регенерированной целлюлозы было исследовано набухание гидро-, аэро- и органогелей и диализ р-ров полимеров метилметакрилата через мембраны. Набухание изотропных нитей диам. 0,75—0,80 *мм* производилось в воде, безводных и оводненных — в диоксане, пиридине, тетрагидрофуране, ацетоне, формамиде, муравьиной к-те и ацетате метилгликоля. Степень набухания определялась как отношение объема набухшей нити к объему сухой нити. Наилучшими р-рителями для вытеснения связанной в гидрогелях воды (степень набухания 6,6—7,6) являются диоксан, пиридин и формамид, и поэтому они наиболее применимы для пропитки волокон искусств. шелка; сухая целлюлоза слабо набухает в этих р-рителях Н. Мотовилова

63706. Изучение полиакрилонитрила. III. Диффузия полиакрилонитрила в N,N-диметилформамиде. К о б а я с и (ポリアクリロニトリルに關する研究. 第3報 N,N-ジメチルホルムアミド溶液におけるポリアクリロニトリルの擴散. 小林秀彦), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 120, 147—155 (японск.)

Измерена константа диффузии (D) для фракционированного полиакрилонитрила с мол. весом M 7400—112 000 в диметилформамиде в широком интервале конц-ий (c) при 34,7 ± 0,05°. Найдено, что $D_c = D_0\ (1 + k_D c)$, где $D_0 = 0{,}339 \cdot 10\ M$ (*см²/час*) и $k_D = KM^\gamma$ для образцов с высоким M. Двумя независимыми измерениями (по вязкости и диффузии) получены одинаковые значения экранирующего отношения. Рассчитанный средний квадрат расстояния между концами цепи полимера составляет 488 A для молекулы с M 100 000.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 1, 47. Eiichi Wada

63707. Потенциометрическое титрование полиакриловой и полиметакриловой кислот щелочами и четвертичными аммониевыми основаниями. Г р е г о р, Ф р е д е р и к (Potentiometric titration of polyacrylic and polymethacrylic acids with alkali metal and quaternary ammonium bases. G r e g o r H a r r y P., F r e d e r i c k M i c h e l), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 451—465 (англ.; рез. нем., франц.)

Показано, что ионы Li^+ и в меньшей степени Na^+ связываются полиакриловой к-той (I) в разб. (0,01 *М*) р-рах LiOH и NaOH или солей этих металлов. Константа связывания Li $K_f = [LiI]/[Li^+][I^-]$ равна примерно 1,94 ± 0,15 при степенях ионизации I $0{,}4 < \alpha < 0{,}9$. При титровании разб. р-ров I и полиметакриловой к-ты основаниями тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил- и тетрабутиламмония происходит нарастающее ослабление кислотности р-ров с увеличением размеров противоионов. Из этого следует, что противоионы удерживаются в непосредственной близости к цепи полианиона, и расстояния сближения сравнимы с суммой ионных радиусов. К аналогичным заключениям приводит титрование этих к-т смесью больших и малых катионов: в присутствии первых

потенциал цепи возрастает. С аналогичными низкомолекулярными к-тами эти эффекты не имеют места.
С. Френкель

63708. Вискозиметрическое и кондуктометрическое титрования полиметакриловой кислоты щелочами и четвертичными аммониевыми основаниями. Грегор, Голд, Фредерик (Viscometric and conductometric titrations of polymethacrylic acid with alkali metal and quaternary ammonium bases. Gregor Harry P., Gold Daniel H., Frederick Michael), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 467—475 (англ.; рез. нем., франц.)

Показано, что приведенная вязкость $[\eta]_{sp}/c$ р-ров полиметакриловой к-ты (I) (см. пред. реф.) при одинаковых степенях нейтр-ции N увеличивается с размерами противоионов (см. пред. реферат). При $N = 50 - 70\%$ возрастание η_{sp}/c при переходе от Na^+ к $(C_3H_7)_4N^+$ составляет 20—25% при конц-иях I 0,003—0,01 M и около 4% в 0,001 M р-рах. Отсюда следует, что значительная часть даже больших противоионов расположена в непосредственной близости к цепи I. Эквивалентная электропроводность Λ I при малых степенях ионизации α равна в большинстве р-рителей 40. В предположении, что Λ не зависит от α, степени связывания β противоионов, рассчитанные на основании этих данных, оказываются одного порядка с определенными Уоллом (Wall F. T. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2821). В частности, при $\alpha \to 1$ для Na $\beta \approx 0{,}65$, а для $(C_4H_9)_4N$ $\beta \approx 0{,}45$.
С. Френкель

63709. О строении кристаллов поливинилпирролидона. Кох (Über Polyvinylpyrrolidonkristal verbände. Koch Carlo), Koloid-Z., 1957, **151**, № 2, 122—126 (нем.)

Приведены микрофотографии и описание кристаллич. образований, возникающих при испарении диализированных водн. р-ров поливинилпирролидона конц-ией 5, 10, 20, 30 и 50% при соответствующем температурном режиме.
О. Ив.

63710. О кристаллической структуре изотактического полипропилена. Натта, Коррадини, Чезари (Sulla struttura cristallina del polipropilene isotattico. Natta Giulio, Corradini Paolo, Cesari Marco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **21**, № 6, 365—374 (итал.)

Подробно изложены результаты рентгенографич. исследования кристаллич. структуры изотактич. полипропилена (I). На основе сопоставления с ранее исследованным изотактич. поли-α-бутеном и других структурных соображений авторы приходят к заключению, что I кристаллизуется в моноклинной системе (ф. гр. C^6_{2h}; размеры элементарной ячейки: a 6,65, b 20,96, c 6,50 А и β 99°20′. Ячейка содержит в объеме $894 \cdot 10^{-24}$ *см*^{3} 12 мономерных единиц, что дает плотность I ρ 0,936. На этой основе воспроизведена конфигурация спиральных цепей I и обсуждены возможные способы упаковки их в кристаллич. решетку. Как и в предыдущих работах, адекватность предложенной конфигурации и упаковки цепей проверяется путем сопоставления вычисленных и наблюдаемых интенсивностей рефлексов на рентгенограммах I. Приведена таблица координат всех 9 атомов С.
С. Френкель

63711. Влияние ширины кристаллитов на форму длиннопериодных интерференций в синтетических волокнистых веществах. Роте (Der Einfluß der Kristallitbreite auf die Form der Langperioden—interferenzen bei vollsynthetishen Faserstoffen. Rothe Helmut), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 2, 155—157 (нем.)

Приведены рентгенограммы высокоориентированного перлона L, полученные на вальцованных образцах толщиной 0,65 *мм* с помощью фильтрованного излучения меди под большими и малыми углами, при расстоянии объект — пленка 42 и 250 *мм* соответственно. При просвечивании препаратов перпендикулярно к направлению вальцевания и перпендикулярно или параллельно к плоскости вальцевания длиннопериодные диаграммы характеризуются расширением меридиональных отражений и появлением слабых интерференций, дополняющих основное отражение до формы круга или эллипса, что связывается с влиянием ширины кристаллитов. Кроме того, если первичный луч параллелен плоскости вальцевания, большие периоды появляются в виде четырехточечных диаграмм с углом δ в 29°. На основании снимков, полученных просвечиванием препарата параллельно направлению и плоскости вальцевания, автор считает, что экваториальное расстояние дополнительных интерференций соответствует поперечному размеру кристаллич. областей, причем период идентичности в направлении, параллельном к плоскости вальцевания, определен в 59 А, а в перпендикулярном к нему — в 44 А.
О. Ив.

63712. Оптические свойства поликристаллических систем в зависимости от температуры. Фишер, Шрам (Optische Eigenschaften polykristalliner Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur. Fischer Karl, Schram Armin), Angew. Chem., 1956, **68**, № 12, 406—411 (нем.; рез. англ., франц.)

Для полиэтилена (мол. в. 300 000) в интервале т-р 20—140° исследована зависимость степени деполяризации $D=(2J_\perp/J_\| + J_\perp)$, коэф. деполяризации $\delta = (1/d)\lg[(J_\| + J_\perp)/J_\| - J_\perp)]$ и доли рассеянного света от т-ры ($J_\|$ и $J_\perp$ — интенсивности света, проходящего через параллельные или скрещенные анализатор и поляризатор (между которыми помещен образец) соответственно, d — толщина пленки. Показано, что в начале охлаждения расплава от 160° происходит быстрый рост интенсивности рассеяния света при отсутствии заметной деполяризации, а в момент наибыстрейшего роста деполяризации рассеяние уже достигает максимума и затем быстро спадает до некоторого минимума, после чего стремится к постоянному значению. D имеет максимум при 80° и затем медленно спадает до некоторого постоянного значения. При нагревании образца указанные явления следуют в обратном порядке, но наблюдается гистерезис. Проведенные измерения указывают на наличие конечного интервала плавления, во время которого происходит особенно быстрое изменение с т-рой как степени деполяризации, так и двулучепреломления. Обсуждается связь между температурным ходом плавления и интенсивностью крутильных колебаний в участках цепей, находящихся в аморфной фазе. Быстрый рост рассеяния до появления заметной деполяризации объясняется возникновением структур, размеры и упорядоченность которых не приводят еще к заметному двулучепреломлению, но различия в размерах и показателе преломления которых уже достаточны для возникновения сильного рассеяния. Возможно, что эти структуры являются фибриллярными или пучкообразными мол. и кристаллитными агрегатами, составляющими основу для образования более крупных сферолитных структур.
Ю. Готлиб

63713. О строении линейных полимеров. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 131—132 (рез. англ.)

На основании существующих данных о строении полимеров сделан вывод, что аморфные полимеры построены либо из свернутых цепей, образующих глобулы, либо из развернутых цепей, собранных

в пачки. Общепринятая модель строения кристаллич. полимеров в виде системы небольших упорядоченных областей, расположенных между спутанными участками цепей, не может быть справедливой; авторы считают, что одна и та же цепь проходит через несколько областей порядка и беспорядка, однако при этом она не выходит за пределы пачки и по всей своей длине в основном сохраняет своих соседей. Ю. Л.

63714. Спектр релаксации аморфных полимеров. I. Теория релаксации напряжения, основанная на существующей сетчатой модели. II. Динамика беспорядочной пружинной модели. Накада （高分子固體の緩和スペクトル. I. 仮想網目模型による直觀的理論. II. バネ鎖模型の動力學. 中田修）, 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, **6**, № 2-3, 78—82; 83—89 (японск.; рез. англ.)

I. Рассматривается теория спектров релаксации клинового типа аморфных сетчатых полимеров. Для описания состояния не находящейся в равновесии в сетке цепи введено понятие местного равновесия. Степень местного равновесия вдоль цепи сетки представлена эффективной длиной цепи $n_e(t)$, которая увеличивается от 0 до фактич. длины n в случае релаксации напряжения. Релаксирующее напряжение в любой момент t после растяжения равно напряжению гипотетич. образца, имеющего равновесную сетчатую структуру с длиной цепи $n_e(t)$. Форма функции $n_e(t)$ может быть определена экспериментально. Теоретич. спектр релаксации точно согласуется с эксперим. ф-лой спектров клинового типа, предложенной Тобольским. Теория также объясняет температурную зависимость спектров.

II. Развита статистич. механич. теория внутрицепной релаксации (релаксации микроброуновского движения) в аморфных полимерах. Обобщенное ур-ние диффузии конфигурационных изменений цепи, находящейся в среде из молекул полимеров, решено для случая приложения синусоидальной силы. При расчете каждая связь заменена фиктивной пружиной. Полученный спектр времен релаксации совпадает с эксперим. ф-лой спектров клинового типа, найденной Тобольским. Обсуждено влияние сшивания на релаксационный спектр. Резюме автора

63715. Последовательные структуры для изображения вязкоупругих систем. I. Гросс, Фьюосс. II. Гросс (Ladder structures for representation of viscoelastic systems. I. Gross Bernhard, Fuoss Raymond M. II. Gross Bernhard), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 39—50; **20**, № 94, 123—131 (англ.; рез. франц., нем.)

I. Развита теория поведения «последовательной» сетки, состоящей из бесконечного числа параллельно соединенных друг с другом систем из пружины и поршня, причем каждая последующая система присоединена к предыдущей между пружиной и поршнем. Поведение таких систем моделирует вязкоупругие свойства реальных тел. Дифференциальное ур-ние в частных производных, описывающее поведение указанной системы, имеет вид ур-ния диффузии. Получены выражения для комплексного модуля и комплексной податливости для силы, экспоненциально (в частности, периодически) зависящей от времени, а также спектр времен релаксации. Разложение комплексного динамич. модуля в ряд с помощью полученного спектра времен релаксации дает результат, практически совпадающий с полученным ранее (РЖХим, 1954, 39348, 42804). Рассмотрены релаксация напряжения при постоянной длине и ползучесть при постоянном напряжении, причем спец. внимание обращено на поведение системы в начале процесса. Указано на аналогию рассматриваемой системы с электрическими сетями. О. Птицын

II. Предложена модель вязко-эластич. тела, состоящая из N идентичных поршней (вязкость η) и $N + 1$ последовательно соединенных пружин, из которых первая и последняя обладают модулем $2E$, а все остальные E. Показано, что математически такая модель дает в конечной форме значение комплексного модуля и его обратной величины, а также все характерные для вязко-эластич. тела функции: релаксация, крипа и т. д. Эта модель прекрасно согласуется с общей мол. теорией сетки Роуза и Бьюна, а температурная зависимость ее параметров полностью подтверждает правильность метода приведенных переменных Ферри. В. Кушнер

63716. О динамико-эластическом поведении линейных, сетчатых и наполненных искусственных материалов. Беккер, Оберст (Über das dynamisch-elastische Verhalten linearer, vernetzter und gefüllter Kunststoffe. Becker G. W., Oberst H.), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1-2, 6—16 (нем.)

Обсуждается частотная зависимость динамико-эластич. поведения (модуля и механич. потерь) высокополимерных материалов и влияние на нее температурного интервала, в котором производятся измерения (ниже или выше точки стеклования T_g), частоты полимерной сетки и свойств наполнителя. Предлагаются упрощенные одномерные механич. модели, в которых действие частиц наполнителя представляется как действие пружин большей жесткости, вкрапленных в основное в-во, описываемое набором более слабых пружин. Рассматриваются модели с параллельным и последовательным включением пружин, а также смешанный случай. Приводятся результаты измерений модуля E и механич. потерь η в интервале частот 10—10 000 *гц* при т-рах от —60 до 200° для линейных полимеров (поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат); сетчатых полимеров (вулколан-18, твердая резина, полиэфиры); наполненных полимеров (вулколан-30, некоторые типы звукоизолирующих в-в и волокнистых материалов с высокополимерным наполнителем); наполненный каучук. Ю. Готлиб

63717. Анализ динамических испытаний вязко-эластических материалов. Ли, Бланд (The analysis of dynamic tests of visco-elastic materials. Lee E. H., Bland D. R.), SPE Journal, 1955, **11**, № 7, 28—31 34—35 (англ.)

Анализ динамич. испытаний вязко-эластич. материалов должен производиться на основе общего соотношения между напряжением σ и деформацией ε, поскольку предварительное введение определенных модельных представлений и соответствующих соотношений между σ и ε может привести к противоречию. Предлагается общий метод подобного анализа для двух случаев. 1. Стационарные продольные колебания стержня, на нижнем конце которого подвешено тело с массой M. При этом предполагается, что масса стержня пренебрежимо мала сравнительно с M; вынуждающая сила действует непосредственно на верхний конец стержня, заставляя его совершать колебания. 2. Стационарные колебания при изгибе горизонтального бруска, один конец которого свободен, а второй совершает вынужденные колебания непосредственно под действием внешней силы. На основе анализа возможно определение комплексного модуля во всем интервале частот без предварительного задания вида пружинно-поршневой модели исследуемого вязко-упругого объекта. Ю. Готлиб

63718. Дисперсия ультразвука в растворах полиакриловой кислоты в воде. Шмид, Пессель (Die

Dispersion von Ultraschall in einer Lösung von Polyacrylsäure in Wasser. Schmid G., Pessel H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 8, 258 (нем.)

Предварительные данные по адсорбции и дисперсии ультразвука в области частот 0,35—5,25 *Мгц* при 20 и 35° для 10%-ного водн. р-ра полиакриловой к-ты.

Ю. Липатов

63719. Зависимость скорости звука в высокополимерах от температуры и влажности. Маэда (高分子物質の超音波音速の温度および吸濕による變化. 前田庸), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, **26**, № 1, 22—25 (японск.; рез. англ.)

В области т-р от —60 до +90° измерена скорость продольных и поперечных волн в полистироле и полиметилметакрилате. Вычислены величины модулей, всестороннего сжатия, сдвига и отношение Пуассона. Найдено, что каждая кривая «скорость — т-ра» и «модуль — т-ра» изменяет свой наклон вблизи т-ры перехода 2-го рода; эта т-ра не зависит от частоты. Измерения на полиметилметакрилате с различным содержанием влаги показывают, что влага, абсорбируясь, уменьшает модуль сдвига, но повышает при т-рах, ниже комнатной, объемный модуль. Влияние абсорбируемой влаги объяснено уменьшением свободного объема и пластифицирующим действием влаги.

Резюме автора

63720. Механические свойства высокополимеров. I. Поливинилацетат. Шерер, Чинаи (Mechanical properties of high polymers. I. Polyvinyl acetate. Scherer Philip C., Chinai Suresh N.), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 2, 48, 66, 80, 82 (англ.)

Обсуждение результатов. См. РЖХим, 1956, 6989.

Ю. Л.

63721. Измерения ударной прочности на изгиб термопластичных материалов в области размягчения. Хольцмюллер, Юнг (Messung der Schlagbiegefestigkeit von Thermoplasten im Erweichungsgebiet. Holzmüller W., Jung P.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 10, 218—222 (нем.)

Предложен метод определения температурной зависимости ударной прочности на изгиб для полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и нитроцеллюлозы. Показано, что для первых двух полимеров наблюдается заметное возрастание прочности в области размягчения, в то время как для последних двух полимеров прочность более или менее монотонно падает и максимум прочности наблюдается при комнатных т-рах. Результаты объясняются на основе представления о происходящем в области размягчения обмене молекул местами и хрупком разрушении за счет разрыва главных валентностей при низких т-рах.

Ю. Липатов

63722. Влияние дибутилфталата на температуру размягчения полиметилметакрилата. Чжу Сю-чан, Цао Цзя-чжэнь (Effect of dibutyl phthalate on the softening point of polymethylmethacrylate. Chu Shu-chang, Tsao Chia-chen), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 247—252 (кит.; рез. англ.)

Измерены т-ра размягчения и модуль Юнга полиметилметакрилата (I) с различным содержанием дибутилфталата (II) при низкой т-ре. Соотношение между мол. конц-ией I *N* и т-рой размягчения *T* выражено ур-нием $T = 112 - 947\ N$. Объяснено различие между коэф. 947 и значением 228—232, предварительно полученным Н. С. Журковым (Труды первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям. Изд-во АН СССР, 1945, стр. 70). Добавление 1% II существенно повышает прочность на удар I при низкой т-ре. Модуль Юнга I существенно не изменяется при комнатной т-ре при добавлении 1—5% II.

Резюме авторов

63723. Калибровка (транспортных) труб для растворов ацетилцеллюлозы. Саймондс, Розентал, Шоу (Sizing pipe for flow of cellulose acetate solutions. Symonds F. L., Rosenthal A. J., Shaw E. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 12, 2463—2466 (англ.); **Исправление** (Errata), 1956, **48**, № 7, 1189

В результате исследования движения в трубах р-ров ацетилцеллюлозы в ацетоне, обладающих аномальной вязкостью в области ламинарного течения, найдено, что напряжение сдвига у стенок труб τ связано со скоростью сдвига R у стенок трубы ур-нием: $\tau = aR^{1-k}$, где a и k — константы, величина которых может быть определена путем измерения вязкостей при двух скоростях сдвига на ротационном вискозиметре. Вычисленные и измеренные величины падения давлений в области скоростей сдвига от 0,06 до 25 $сек^{-1}$ хорошо согласуются между собой. Л. Песин

63724. Исследование молекулярного взаимодействия в полимерах методом эффективных дипольных моментов. Бурштейн Л. Л., Михайлов Г. П., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 4, 694—701

Молекулярное взаимодействие в полимерах может быть оценено по величине эффективного дипольного момента $\mu_{эф}$ и параметру корреляции. По приведенной к бесконечному разбавлению ф-ле Харриса — Олдера определены $\mu_{эф}$ полиметилакрилата, полиметилметакрилата, полифенилметакрилата, полидихлорфенилметакрилата и полипарахлорфенилметакрилата в разб. р-рах, для чего предварительно найдены зависимости диэлектрич. проницаемости и уд. объема от конц-ии. Соотношение $\mu_{эф} / \mu$ (μ — дипольный момент полимера в конденсированной фазе, вычисляемый по ф-ле Онзагера) сопоставлено со значениями для соответствующих мономеров при бесконечном разбавлении. Для всех исследованных полимеров $\mu_{эф} / \mu$ меньше, чем для мономеров. Найденное уменьшение корреляционного параметра объясняется наличием взаимодействия между полярными звеньями макромолекул, которое приводит к некоторой ориентации звеньев, уменьшающей $\mu_{эф}$. На взаимодействие соседних полярных групп указывает также зависимость $\mu_{эф} / \mu$ от дипольного момента свободной молекулы μ_0. Аналогичное исследование проведено для сополимеров метилметакрилата со стиролом при конц-ии последнего 24—80%. $\mu_{эф} / \mu$ для сополимера уменьшается с увеличением конц-ии метилметакрилата, что обусловлено взаимодействием полярных групп в цепи с ростом их конц-ии. Данные $\mu_{эф} / \mu$ для сополимеров близки к значениям для мономера при конц-ии 24% и для полимера при 80%. Ю. Липатов

63725. Исследование диэлектрических свойств волокон. I. Измерение диэлектрической постоянной при низких частотах и данные анализа. Ямагути, Исида, Такаянаги, Ириэ (纖維の誘電的研究. 第 1 報. 低周波電場における纖維の誘電的測定とその解析について. 山口篤重, 石田陽一, 高柳[illegible]夫, 入江富士男), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 141, 7—13 (японск.; рез. англ.)

Измерению диэлектрич. постоянной и коэф. потерь самих волокон мешают анизотропия волокна, сильное влияние сорбции воды и то, что измерения производят при наличии воздуха или другой среды. Описана аппаратура и методика измерения диэлектрич. свойств волокон при точном контролировании внешних условий. Данные измерений на влажных образцах в области частоты 50 *гц* — 20 *кгц* в результате большого влияния проводимости тока не могут быть проанализированы с помощью круговой дуги Cole-Cole. Применение комплексного уд. сопротивления вместо комплексной диэлектрич. константы позволяет получить

круговую дугу и представить частотную характеристику несколькими константами. Резюме авторов

63726. Сравнение результатов, полученных при определении размеров и среднего электрического момента макромолекулярных цепей. Маршаль, Бенуа (Comparaison entre les résultats fournis par la détermination des dimensions et du moment électrique moyen des chaînes macromoléculaires. Marchal J., Benoit H.), J. Polymer Sci., 1957, **23**, № 103, 223—232 (франц.; рез. англ., нем.)

Измерен электрич. момент для полиоксиэтиленгликоля и диэтоксиполиоксиэтиленгликоля, степень полимеризации которых 2—230. Полученная величина сравнена с теоретич. значением, которое выведено в предположении, что имеются стерич. затруднения и взаимодействия ближнего порядка. Эксперим. и теоретич. результаты полностью согласуются. Показано, что средний квадрат электрич. момента (μ^2) для обычной цепи пропорционален средней степени полимеризации. Это означает, что измерения μ^2 не зависят от эффекта исключенного объема. Отсюда следует метод определения сил взаимодействия ближнего порядка в случае подходящих р-рителей. Для полиметилметакрилата это взаимодействие не зависит от р-рителя и т-ры. В. Кушнер

63727. Применение теории вероятностей к конденсации A—R—B$_2$-звеньев. Аллен (A probability theory for the condensation of $A—R—B_2$ units. Allen Edward S.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 98, 349—352 (англ.)

Рассматриваются возможные конфигурации разветвленного полимера, образованного тождественными бифункциональными мономерами, способными давать друг с другом связи типа B и типа C, с вероятностями соответственно $p = 1 - q$ и $r = 1 - s$. Рассчитана вероятность $p_{\beta,\gamma}$ образования макромолекулы, включающей β связей B и γ связей C. Рассчитана также вероятность p_n образования молекулы, наиболее отдаленное звено которой находится на расстоянии n связей от исходного. Если при росте молекулы использована лишь одна группа исходного мономера, то $P_n = (ps + qr) P^2_{n-1}$, а если обе, то $P_n = prP^2_{n-1}$. См. также РЖХим., 1957, 57742. С. Френкель

63728. Полимеризация акриламида в водном растворе. Часть 3. Фотоинициируемая реакция, сенсибилизированная перекисью водорода при 25°. Дейнтон, Тордов (The polymerization of acrylamide in aqueous solution. Part 3. The hydrogen peroxide photosensitized reaction at 25° C. Dainton F. S., Tordoff M.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 4, 499—511 (англ.)

Методом вращающегося сектора изучена фотополимеризация (λ 3130 A) водн. р-ров акриламида в присутствии H_2O_2. Константы роста и обрыва цепи при 25° равны соответственно $(1{,}80 \pm 0{,}15) \cdot 10^4$ и $(1{,}45 \pm 0{,}20) \cdot 10^7$ *л/моль сек.* Квантовый выход радикалов OH, инициирующих полимеризацию, составляет 0,87. Предложено объяснение наблюдавшейся послесветовой полимеризации. Часть 2 см. РЖХим, 1957. 57734 В. Кронгауз

63729. Влияние органических растворителей и металлических ионов на полимеризацию акриловой кислоты в водных растворах. Ито, Симидзу, Судзуки (アクリル酸の水溶液重合における有機溶剤および金属イオンの影響について．伊藤博夫，清水昭二，鈴木重成)， 工業化學雜誌 Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 693—695 (японск.)

При полимеризации акриловой к-ты в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$, CH_3OH (4,6—18,4 *M*), $(CH_3)_2CO$ (2,5—18,4 *M*) или ионов металлов: Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} — в конц-иях 0—0,02 *M* определялась степень полимеризации и характеристич. вязкость [η] полученных полимеров в 2 н. р-ре NaOH. CH_3OH и $(CH_3)_2CO$ снижают скорость полимеризации и [η] р-ров полимеров. Зависимость *P* от конц-ии Fe^{2+} имеет резкий максимум при 0,003 *M* при времени полимеризации 20—60 мин. Через 6 час. максимум исчезает и *P* линейно падает с конц-ией Fe^{2+}. Ионы Cu^{2+} производят заметное ингибирующее действие.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8307. Katsuye Inouye

63730. Разложение перекиси бензоила в присутствии аминов. Бонд (Decomposition of benzoyl peroxide in the presence of amines. Bond W. B.), J. Polymer Si., 1956, **22**, № 100, 181—183 (англ.)

Предложен вариант механизма Хорнера (Horner L., Schwenk E., Ann., 1950, 566, 69), согласно которому комплекс амина с перекисью бензоила претерпевает внутримолекулярное превращение, приводящее к вхождению в орто-положение амина группы C_6H_5COO. Х. Багдасарьян

63731. Механизм инициирования полимеризации стирола системой перекись бензоила + диметиланилин. Имото, Оцу, Ота (過酸化ベンゾイル—ジメチルアニリン系開始剤によるスチレンの重合における開始反應の機構について．井本稔 °大津隆行，太田忠甫)，工業化學雜誌， Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr.Sec., 1956, **59**, № 6, 700—703 (японск.) См. РЖХим, 1956, 75166. Р. Милютинская

63732. Исследование полимеризации хлористого винила. V. Исследование молекулярных весов и реакции передачи цепи. Дануссо, Сьянези. VI. Полимеризация в метаноле. Дануссо, Саббьони. VII. Полимеризация в хлорбензоле. Дануссо, Саббьони, Силипранди (Sulla polimerizzazione del cloruro di vinile. V. Andamento dei pesi molecolari e studio dei processi di trasferimento di catena. Danusso F., Sianesi D. VI. Polimerizzazione in metanolo. Danusso F., Sabbioni F. VII. Polimerizzazione in clorobenzolo. Danusso F., Sabbioni F., Siliprandi L.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 9, 695—701; № 13, 1032—1034, 1956, **38**, № 2, 99-101 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

V. Из величины мол. весов полихлорвинила в зависимости от т-ры полимеризации и конц-ии инициаторов (динитрила азоизомасляной к-ты, перекисей бензоила, лаурила и циклогексанона) найдено, что при 60° отношение $k_2 : k_4 = 680$ (k_2 и k_4 — константы скоростей р-ций роста и передачи цепи через молекулы мономера), $E_4 - E_2 = 7{,}4$ и $2E_2 - E_3 = 3$ *ккал/моль* (E_2 — энергия активации р-ции обрыва цепи). Обнаружена р-ция передачи цепи через молекулы перекисей бензоила, *n*-хлорбензоила и циклогексанона.

VI. Полимеризация хлористого винила в CH_3OH (не растворяет полимер) протекает гетерогенно и, так же как и в массе, с увеличением скорости (*V*) во времени. При глубине превращения 2% $V = kMc^{0,7}$, где *M* и *c* — конц-ии мономера и инициаторов (перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной к-ты). Найденная зависимость, по мнению автора, указывает на участие р-рителя в р-ции.

VII. Полимеризация хлористого винила в хлорбензоле протекает с образованием новой фазы при малых конц-иях р-рителя и гомогенно при больших конц-иях. При конц-ии мономера в р-ре > 40% выполняется соотношение $V = kMc^{0,5}$. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 51490. Р. Милютинская

63733. Изучение привитых сополимеров, полученных с помощью ионизирующих излучений. Чжэнь, Месробян, Баллантайн, Мец, Глайнс (Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation. Chen W. K. W., Mesrobian R. B.,

Ballantine D. S., Metz D. J., Glines A.), J. Polymer Sci., 1957, 23, № 104, 903—913 (англ.; рез. нем., франц.)

Облучением полимера, набухшего в мономере, получены следующие привитые сополимеры: винилкарбазол — полиэтилен (электроизоляционные материалы, пригодные для эксплуатации при высоких т-рах), стирол — полиэтилен (при последующем сульфировании получен катионообменный полимер), стирол — политетрафторэтилен (улучшение адгезионных свойств тефлона); акрилонитрил — предварительно вулканизованный полидиметилсилоксан (повышение устойчивости силоксанового каучука к действию углеводородных р-рителей). В статье приведены данные о температурной зависимости объемного сопротивления полученных полимеров при 25—250°. А. Праведников

63734. Трехкомпонентная сополимеризация акрилонитрила, хлористого винила и винилацетата. Имото, Оцу, Намба, Акао, Удагава (アクリロニトリル-鹽化ビニル-酢酸ビニルの3成分系共重合について. 井本稔, 大津隆行, 難波恂爾, 赤尾純, 田川悦二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 448—451 (японск.)

Скорость полимеризации смесей акрилонитрила (I), хлористого винила (II) и винилацетата (III) (60°, инициатор — перекись бензоила, атмосфера N_2) и длина цепи (*P*) полученных полимеров (из измерений [η] при 30° в р-ре диметилформамида) уменьшаются при снижении начальных конц-ий II и (или) III. Растворимость полимеров в ацетоне растет с уменьшением содержания в них I. Состав полимеров вычислен из содержания в них Cl и N. Состав полимеров, вычисленный из констант скорости сополимеризации всех компонентов попарно и полученный на опыте, хорошо согласуется.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15283. К. I.

63735. Полимеризация и полимеры N-винилпирролидона. Брейтенбах (Polymerization and polymers of N-vinylpyrrolidone. Breitenbach J. W.), J. Polymer. Sci., 1957, 23, № 104, 949—953 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведена полимеризация N-винилпирролидона (I), инициированная динитрилом азодиизомасляной к-ты, при 20°; в отсутствие инициатора мономер не полимеризуется даже при 140° в течение 70 час. Получены нерастворимые совместные полимеры I с диаллилом и исследовано набухание этих полимеров в различных р-рителях. Степень набухания уменьшается в зависимости от природы р-рителя в следующем ряду: 1-пропанол > этанол (II) > изоамиловый спирт > метанол > вода > бензиловый спирт > *н*-октанол > первичный фенилэтиловый спирт > $CHCl_3$ > этилендиамин > ацетон > метилэтилкетон (III) > циклогексанон > диоксан (IV) > триметиламин > CCl_4 > бензол > > изопропиловый эфир. При повышении т-ры степень набухания уменьшается в H_2O, II и $CHCl_3$ и увеличивается в III и IV. В H_2O степень набухания заметно уменьшается также при адсорбции полимером йода и увеличивается при адсорбции метилового оранжевого. А. Праведников

63736. Механизм действия эмульгаторов в эмульсионной полимеризации метилметакрилата. Канамару, Канэцуна, Тэрасаки (メタクリル酸メチルの乳化重合における乳化劑の作用機作. 金丸競, 金綱久明, 寺崎巖), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 217—220 (японск.)

Определены растворимость (*S*) метилметакрилата I в H_2O при 30—70°, окислительно-восстановительный потенциал (*E*) р-ров $(NH_4)_2S_2O_8$ и скорость (*V*) полимеризации I при 60—70° с добавками 0,1—0,3% эмульгатора (II), содержащего в основном лаурилсульфат Na, и без добавок. Зависимость от т-ры (*t*) передается эмпирич. ф-лой: $\lg t = a - bS$, где *a* и *b* — константы. *E* пропорционален lg конц-ии инициатора и резко падает при добавлении эмульгатора II, достигая постоянной величины при конц-ии II > 0,2 *г* на 100 *см*³. *V* растет с увеличением конц-ии II; энергия активации полимеризации в отсутствие II 24,4 *ккал/моль*, в присутствии 1% II 16,6 *ккал/моль*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 13686. K. Inouye

63737. Скорость эмульсионной полимеризации метилметакрилата и степень полимеризации. Канамару, Тэрасаки (乳化重合における重合速度および重合體の重合度. 金丸競, 寺崎巖), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 221—224 (японск.)

Определены выхода полиметилметакрилата за 10 мин. и степень его полимеризации в эмульсии с содержанием мономера 0,75—1,50% при 60° в присутствии $(NH_4)_2S_2O_8$ (0,03—0,15%) и 0—0,5% эмульгатора.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 19, 13686. Katsuya Inouye

63738. Кинетика стереоспецифической полимеризации пропилена в изотактические полимеры. Натта, Паскуон, Джакетти (Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren. Natta G., Pasquon I., Giachetti E.), Angew. Chem., 1957, 69, № 7, 213—219 (нем.)

Изучена кинетика полимеризации пропилена (I) в *н*-гептане в присутствии $TiCl_3$ (II) и $Al(C_2H_5)_3$ (III). Парц. давление I 450—2450 *мм* рт. ст., кол-ва II 0,80—22 *г/л*; конц-ии III (2—18)·$10^{-2}M$; отношения кол-в молей: III к II 0,5—9 и III к I 0,04—1,2; т-ры 32—70°; продолжительность р-ции 2—30 час. Р-ция характеризуется нестационарным начальным периодом, продолжительность которого является почти линейной функцией обратной величины достигаемой в р-ции постоянной скорости и уменьшается с повышением т-ры и давления I и при предварительном размоле II; затем р-ция протекает с постоянной скоростью свыше 30 час. При перерыве и дальнейшем продолжении опыта новый нестационарный период отсутствует. Порядок получения катализатора не влияет на кинетич. результаты. Скорость полимеризации пропорциональна кол-ву II, пар. давлению I и не зависит от кол-ва III, отношения кол-в III к II к I. Суммарная энергия активации 12—14 *ккал/моль*. Сделан вывод об истинно каталитич. характере процесса, в котором кол-во активных центров на поверхности II остается постоянным после достижения стационарной степени дисперсности. Т. Гриценко

63739. Нерастворимые полимеры, содержащие тиольные группы. Накамура (チオール基を有する不溶性高分子 體について. 中村儀郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 269—273 (японск.)

22 *г* поливинилового спирта кипятили 15 час. с 0,15—0,50 мол. тиомочевины и 0,5—1,5 мол. HBr и затем 2 часа с 10%-ным р-ром NaOH в атмосфере N_2. После подкисления HCl, промывания C_2H_5OH и $(C_2H_5)_2O$ и сушки в вакууме получили желтовато-серый порошок полимера (I), содержащего ≤18% тиольных групп. Образование меркаптидов I с Ag^+ и Hg^{2+} и Pt^{4+} может служить способом выделения этих металлов из р-ров. I дает меркаптали при стехиометрич. взаимодействии с HCHO. Хлорпикрин (или ω-хлорацетофенон) поглощается I (~1,5 *мг/г*) из 1%-ного р-ра в C_2H_5OH лучше, чем активированным углем.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14376. Katsuya Inouye

63740. Полимеры и взаимодействие отдельных групп. IV. Применение реакции Гофмана к поливи-

нниламидам. Мюлье, Сметс (Polymers and group interaction. IV. Hofmann reaction on polyvinylamides. Mullier M., Smets G.), J. Polymer. Sci., 1957, **23**, № 104, 915—930 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано получение полимерных аминокислот путем проведения р-ции Гофмана с поли-(мет)-акриламидом; р-ция может быть осуществлена как в водн., так и спирт. среде. В водн. среде в результате взаимодействия изоцианатных групп с соседними хлоримидными образуется нестойкий промежуточный алкилацилмочевинный цикл и затем лактам. Выход последнего превышает 50% и значительно выше для полиметакриламида, чем для полиакриламида. Аналогичная р-ция (только для полиакриламида) проведена в водн. CH_3OH; в этом случае взаимодействие функциональных групп происходит в очень незначительной степени, лактама не образуется и в результате р-ции изоцианатных групп с алкоголятом образуются карбаматные группы (до 50%). Наблюденные различия подтверждаются данными гидролиза в щел. среде. Продукты р-ции Гофмана сопоставлены с продуктами перегруппировки хлорангидрида полиметакриловой к-ты и установлена тождественность их структурных звеньев. Н. Мотовилова

63741. **Полимеры, содержащие свободные функциональные группы. IV. Адсорбционная емкость нерастворимых синтетических смол, содержащих амино- и сульфонамидогруппы, относительно альдегидов. V. Нерастворимые смолы, содержащие галогены. VI. Ионообменные смолы, получаемые из нерастворимых смол, содержащих галоген. VII. Нерастворимые смолы, содержащие сульфамидные, сульфхлорамидные или сульфодихлорамидные группы. VIII. Полимеры, содержащие первичные аминогруппы или гидроксиламиногруппы. IX. Применение высокомолекулярных солей диазония. Накамура** (官能基を有する高分子體の研究. 第 4 報. アミノ基あるいはスルホアミド· を有する 不溶性樹 脂のアルデヒド吸着能について. その 3. 第 5 報. ハロ ゲンを 含有する不溶性樹脂について. 第 6 報. ハロゲンを含 有する不溶性樹脂を中間體とするイオン 交換樹脂の製造 について. 第7報. スルホアミド, スルホクロ ルアミドあ るいはスルホジクロルアミド基を有す る不溶性 樹脂について. 第 8 報. 芳香族第 1 級アミノ基あるいはヒ ドロキシ ルアミノ基を有する樹脂について. 第 9 報. 高分子 ジアゾニウム鹽の利用について. 中村儀郎), 工業化學雜誌, Kogë kagaку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 734—736; № 11, 814—816; 816—818; 818—819; № 12, 892—894; 894—896 (японск.)

IV. Измерена емкость смол, исследованных ранее (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 19451), относительно адсорбции HCHO. Адсорбция HCHO из смеси CH_3COOH или HCl заметно падает с повышением конц-ии к-ты, особенно HCl.

V. Смола белого цвета, содержащая Cl только в фенильных группах (3 атома Cl на фенильную группу), получена пропусканием Cl при комнатной т-ре, в присутствии йода через суспензию в CCl_4 смолы (I), полученной из $C_6H_5CH_2Cl$. Бромирование фенильных колец в I проводится избытком Br в присутствии $FeCl_3$ при комнатной т-ре с последующим нагреванием на водяной бане. Максим. содержание Br на одно фенильное кольцо равно 3. Хлорирование можно также проводить при помощи JCl и CH_3OH (или HCl). Термостойкость галогенированных смол ниже, чем у исходной. Хлорирование боковых цепей в смолах, полученных из $C_6H_5CH_2Cl$, *м*-крезола, смесей C_6H_6 и дихлорэтана (II), $C_6H_5CH_3$ и II, *м*-ксилола и II и т. д., происходит при 100° в р-рах CCl_4 или $C_6H_5NO_2$ в присутствии катализатора PCl_5 или при УФ-облучении. Максим. содержание Cl в полученных таким образом смолах ~ 41%. Смолы коричневого цвета с максим. содержанием Cl ~ 20% получают взаимодействием при комнатной т-ре $C_6H_3Cl_3$, II (или CH_2Cl_2, или CCl_4), CS_2 и $AlCl_3$ в молярном отношении 1 : 3 : 3 : 0,3.

VI. Ионообменная смола, содержащая группу COOH, с максим. обменной емкостью, равной 5,66 ммоля Na на 1 *г* смолы, получена нагреванием вышеупомянутых смол, имеющих галоген в фенильном кольце с KCN, CuCN, H_2O и C_2H_5OH в автоклаве при 200° с последующим гидролизом минер. к-тами. Смола, содержащая группу NH_2, с обменной емк. 2,57 ммоля HCl на 1 *г* смолы, получена обработкой конц. NH_4OH или жидким NH_3. Полученная выше смола, содержащая галоген в боковой цепи, подобными методами превращена в ионообменные смолы, содержащие группы COOH, SO_3H, NH_2, $NHNH_2$ с максим. обменной емк. 1,7—4,4 ммоля Na или HCl на 1 *г* смолы.

VII. Сульфохлорамидная смола получена обработкой бензильной смолы хлорсульфоновой к-той, или $SOCl_2$, или к-той в р-ре CCl_4 с последующим аминированием с помощью NH_4OH. Эта смола имеет антисептич. действие благодаря постепенному выделению Cl или O.

VIII. Полученная из анилина и HCHO (1 : 1 или 1 : 2) при комнатной т-ре смола высушена, растерта и обработана смесью HNO_3 и H_2SO_4 (1 : 1—3 : 5) при 60 или 80° в течение 5 час. и превращена в моно-, ди- и тринитростирольную смолу (III) восстановлением которой р-ром $SnCl_2$ в HCl или NaHS при 100° в течение 3 час. получена анионообменная смола емк. 1,3—5,7 ммоля HCl на 1 *г* смолы. Смола, содержащая гидроксиламинные группы обменной емк. 2,9 ммоля I на 1 *г* и имеющая восстановительную способность, получена восстановлением III нейтрализованным водн. р-ром Na_2S при 100°.

IX. Нитрованная бензильная смола с содержанием N, равным 10,58%, обработкой р-ром $NaNO_2$ в конц. HCl при т-ре < 10° в течение 3 час. превращена в диазосоединение (IV), восстановлением которой р-ром Na_2SO_3 или $SnCl_2$—HCl получена смола, содержащая гидразинные группы, с обменной емк. 2,09—2,78 ммоля HCl или 2,68—2,98 ммоля HCHO на 1 *г* смолы. Смола, содержащая CN или (и) COOH, 5,01 ммоля Na на 1 *г* смолы, получена обработкой **IV** водн. р-рами KCN и $CuSO_4$ при 100° в течение 3 час. с последующим гидролизом разб. H_2SO_4 при 100° в течение 2 час. Гидролизованная **IV**, содержащая OH группы, имеет емк. 3,58 ммоля Na на 1 *г*. Обработкой **IV** 20%-ным р-ром H_3AsO_3 при комнатной т-ре в течение 3 час. с последующим нагреванием со слабой щелочью получена смола, содержащая 9,71% As. Нитрованная стирольная смола превращением в диазосоединения и сочетанием с G-, H- и R-кислотами, 2-нафтолом и 8-хинолинолом в щел. р-рах образует нерастворимые смолы, имеющие цвета от темно-фиолетового до оранжевого. Chem. Abstrs, 1955, 49, № 13, 9319; № 15, 10661; № 16, 11318. Katsuya Inouye

63742. **Роль межмолекулярных водородных связей в гетерогенном гидролизе целлюлозы. Ясинскас** (Intermolekulinių vandenilinių jungčiu vaidmuo celiuliozės heterogeninės hidrolizės reakcijoje. Jasinskas L.), Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **6**, 59—65 (лит.; рез. русск.)

Путем определения йодных чисел исследован гидролиз целлюлозы при действии 16%-ной H_2SO_4. Скорость гидролиза возрастает при метилировании целлюлозы и изменяется характер р-ции, энергия активации уменьшается от 35 600 до 31 600 *кал/моль* для препарата, содержащего 10,7% OCH_3. Из резюме автора

63743. **О химических основах деструкции целлюлозы.** Клуст, Манн (Über die chemischen Grundlagen des Zelluloseabbaues. Klust G., Mann H.), Arch. Hydrobiol., 1955, Suppl. 22, № 3-4, 354—360. Diskuss., 360—362 (нем.)

При исследовании деструкции (Д) целлюлозных волокон в присутствии различных шламов, взятых со дна рек, выяснено влияние pH воды, извести, железа, а также действие таких растворимых неорганич. солей, как фосфаты, нитриты и аммиак. В кислой области, начиная от pH 5,2, прочность пряжи почти не изменяется, в щелочной (от pH 7,7) — резко снижается. С повышением щелочности и содержания извести Д целлюлозы существенно возрастает. Слабая конц-ия NH_3 (1—25 *мг/л*) и $NaNO_2$ (до 0,1 *мг/л*) практически не сказывается на прочности целлюлозы. Подобное явление наблюдается при введении Fe (0—5 *мг/л*). С повышением т-ры Д целлюлозы резко возрастает и достигает максим. значения при 40°, при дальнейшем повышении т-ры Д практически не наблюдается.

С. Зеликман

См. также: разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 63251. Кинетика и механизм полимеризации 63277. Парциальные уд. объемы белков 17398Бх. Целлюлоза 64933. Нитрование лигнина 64890.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

63744. **Рационализация химического анализа.** Дозинель (La rationalisation en analyse chimique. Dozinel C. M.), Inds et sci., 1957, **33**, № 1, 35—39 (франц.)

Обсуждены причины погрешностей хим. анализов, в частности, причины погрешностей при ацидиметрич. титровании, фотометрич. определении Mn в стали и Al в Cu-сплавах. В целях рационализации хим. анализа предложено наладить лучшую связь между лабораториями одинакового профиля.

Т. Леви

63745. **О растворимости циклогександиондиоксимата палладия.** Пшеницын Н. К., Ивонина О. М., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 317—319

Изучена растворимость циклогександиондиоксимата (ниоксимата) Pd (I) в воде, 0,116; 0,38; 2,25; 3,20 и 4,3 н. HCl при 25° и в воде, 0,4 и 2 н. HCl при 70°. Установлено, что растворимость I заметно увеличивается с повышением кислотности р-ра и т-ры. В условиях весового определения Pd (3% HCl по объему, что соответствует ~ 0,38 н. HCl) растворимость I при 25 и 70° меньше допустимой растворимости при весовых определениях, а также растворимости диметилглиоксимата Pd.

Д. Васкевич

63746. **Термогравиметрический анализ сложных смесей гидратов.** Гриффит (Thermogravimetric analysis of complex mixtures of hydrates. Griffith Edward J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 198—202 (англ.)

Термовесы Шевенара, снабженные устройством для автоматич. записи т-ры и времени (приводится схема), применены для колич. определения воды, присутствующей в 6-фазных смесях гидратов и безводн. солей. Мерой дегидратации считается потеря в весе как функция времени, так как скорость потери воды гидратом в открытой системе при постоянной т-ре зависит только от давления диссоциации гидрата. Изучен процесс дегидратации $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$. Показано, что продуктами разложения $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ при 100° является смесь орто- и пирофосфатов (а не безводн. триполифосфат). Изучен также процесс обезвоживания $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, смесей $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-$Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$-$Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$-$Na_4P_2O_7$-$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$-$Na_2CO_3$-$Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$-$Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$-$CoCl_2 \cdot 7H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$-$K_2CO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$. Ошибка при определении воды во всех изученных случаях не превышает ±1%.

Р. Моторкина

63747. **Ацетилацетон как аналитический экстрагент. Повышение избирательности у этилендиаминтетрауксусной кислоты. Аналитическое отделение урана от висмута.** Кришен, Фрейзер (Acetylacetone as analytical extraction reagent. Increase in selectivity with (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid and analytical separation of uranium from bismuth. Krishen Anoop, Freiser Henry), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 288—290 (англ.)

Изучена экстрагируемость ионов UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+} ацетилацетоном в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (I) в зависимости от pH среды при 25°. Спектрофотометрич. исследование органич. фазы показало, что максимумы светопоглощения U, Pb и Cu при 365, 347 и 345 *мμ* соответственно могут быть использованы в анализе. Полярографич. исследованием ацетилацетоновой фазы установлено, что значения pH, при которых наиболее полно извлекаются Cu^{2+}, UO_2^{2+} и Pb^{2+}, составляют 1,12, 1,65 и 5,64 соответственно. Bi^{3+} при pH 1 подвергается гидролизу и не экстрагируется. Показана возможность использования экстрагирования ацетилацетоном для разделения Cu^{2+}, Pb^{2+} и UO_2^{2+}. В присутствии I возможно также отделение UO_2^{2+} от 5000-кратного избытка Bi при одновременном присутствии Cu, Zn и Pb. Р-р UO_2SO_4, содержащий 0,1—1,0 *мг* U, смешивают с различными кол-вами р-ра $BiCl_3$ и добавляют двузамещенную Na-соль I в отношении Bi : I, равном 1 : 30. pH смеси устанавливают на уровне 7,5 добавлением 1 н. NaOH, добавляют ~ 1,0 *мл* ацетилацетона и встряхивают 10 мин. Ацетилацетоновую фазу отделяют, фильтруют и разбавляют до 10 *мл*. Аликвотную порцию 2 *мл* переносят в колбу емк. 10 *мл* из боросиликатного стекла, осторожно упаривают до 0,5 *мл*, добавляют фон (2 *M* CH_3COONa) и полярографируют (определение U). Установлено, что при pH > 6,5 экстрагируется 98,4% UO_2^{2+}. При введении соответствующей поправки точность определения составляет ±1%.

Р. Моторкина

63748. **Двунатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (соль хромотроповой кислоты) в качестве реактива в неорганическом анализе. Цветные реакции с ионами металлов.** Матхур, Дей (Disodium-1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulphonate (chromotropic salt) as a reagent in inorganic analysis. Colour reactions with metallic ions. Mathur Krishna C., Dey Arun K.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 5, 347—351 (англ.)

Качественно изучены цветные р-ции двунатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (I) с ионами 40 металлов в нейтр., щел. и кислой средах. К 1 *мл* 0,1 *M* р-ра соли исследуемого металла, подкис-

ленного во избежание гидролиза, прибавляли 2—3 капли 0,1%-ного р-ра I в бидистил. воде и наблюдали возникающую окраску. Установлено, что I образует окрашенные комплексы не только с Ti, Cr (6+) и V, но также и с Hg (1+), Sn (4+), Pt (4+), Au (3+), Te (6+), Mo (6+), Fe (3+), Al^{3+}, Cr (3+) и UO_2^{2+}. Р-ция наиболее чувствительна с UO_2^{2+}, Fe (3+), Hg (1+), Sn (4+), Au (3+) и Mo (6+). Закон Бера соблюдается в случае U и Fe. К. Любимова

63749. Висмутиол II как аналитический реактив. Часть II. Определение свинца. Маджумдар, Сингх. Часть III. Определение палладия. Часть IV. Определение платиновых металлов. Маджумдар, Чакрабарти (Bismuthiol II as an analytical reagent. Part II. Estimation lead. Majumdar Anil Kumar, Singh Bhu Ratna. Part III. Estimation of palladium. Part IV. Estimation of platinum metals. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 6, 413—417; **155**, № 1, 1—6; 7—10 (англ.)

Часть II. К анализируемому р-ру (pH $\leqslant$6,5) добавляют 1—2 *г* NH_4NO_3, разбавляют водой до 125 *мл*, нагревают до 70—80° и медленно при перемешивании добавляют р-р висмутиола II (I). Через ~1 мин. выпавший желтый осадок отфильтровывают на фильтрующем тигле, промывают горячей водой и сушат при 105—110° 1 час. Состав осадка выражается ф-лой $(C_8H_5N_2S_3)_2Pb$ и не изменяется при нагревании до 311°. Фактор пересчета 0,315. В присутствии мешающих ионов (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, катионы редкоземельных элементов, Th^{4+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Cl^-, So_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} и WO_4^{2-}) перед осаждением прибавляют тартраты и цианиды, и осаждение ведут из 0,1 н. HNO_3 при 50—60°. Перед фильтрованием р-р с осадком выдерживают 0,5—1 час. Ag^+, Au^{3+}, Hg^+, Hg^{2+}, Tl^+, Tl^{3+}, Cd^{2+} и катионы платиновых металлов (за исключением Pd^{2+}) мешают (окисляют I). Не мешают $\leqslant$30 *мг* Bi^{3+}, $\leqslant$50 *мг* Cu^{2+} и $\leqslant$ 250 *мг* Sn^{2+}.

Часть III. I количественно осаждает Pd при максим. кислотности 0,3 н. по HNO_3, 0,5 н. по HCl или 1 н. по H_2SO_4; осаждение полное вплоть до pH 8. Образующееся нерастворимое комплексное соединение красного цвета устойчиво в присутствии к-т, щелочей, тартратов (II), цитратов (III) и комплексонатов. Состав его выражается ф-лой $(C_8H_5N_2S_3)_2Pd$ и не изменяется при нагревании до 250°. С помощью I можно открыть 0,01 γ/*мл* и определить $\geqslant$0,3 γ/*мл* Pd. Осаждению Pd из 0,1 н. HCl не мешают: Fe^{2+}, Al, Cr, Th, Ce^{3+}, Zr, UO_2^{2+}, Ti, Be, Mn, Co, Ni, Mg, редкоземельные элементы, щел. и щел.-зем. металлы, PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}. В присутствии II или III в качестве маскирующих агентов (МА) при pH 1,5—2,85 осаждению Pd не мешают Ce^{4+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и AsO_4^{3-}, при pH 6,2—8 не мешают As^{3+}, Zn, Bi, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Fe^{3+} и все вышеупомянутые ионы, за исключением Ce^{4+}. Применяя комплексон III в качестве МА, осаждают Pd при pH 4,75—8,2 в присутствии Tl^+, Cu, Cd, Pb, Bi, As^{3+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Co, Ni, Zn, Be, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Al, Cr^{3+}, Th, Zr, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Mg, щел.-зем. металлов, редкоземельных элементов, MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-}, As^{5+}, As^{3+} и Cr (6+). Для удержания в р-ре Ag, Hg^{2+} и Pb применяют KJ, и Pd в этом случае осаждают при pH 6—8.

Часть IV. В присутствии минер. к-т I осаждает все Pt-металлы и Au с образованием окрашенных осадков: Pt^{4+} оранжево-желтый, Pd красный, OsO_4^{2-} и Os^{4+} зеленый, Rh^{3+} оранжево-красный, Au^{3+}, Ir^{4+} и Ru^{3+} желтый. В присутствии комплексона III в качестве МА при pH 6,6—8,0 с помощью I отделяют Pd от Ru^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+}, Ir^{4+} и Rh^{3+}. Для осаждения Pd в присутствии Au^{3+}, OsO_4^{2-}, Os^{4+} и Ir^{4+} в качестве МА применяют тиосульфат (pH 6,0—7,0), в присутствии Pt^{4+} — применяют II (pH 6,0—8,0). Для осаждения Pt в присутствии Pd и Rh в качестве МА применяют цианиды. К анализируемому р-ру, подкисленному уксусной к-той и нагретому до кипения, добавляют 0,5 *г* KCN, 2 *г* NH_4NO_3 и 0,5%-ный р-р I. Осадок отфильтровывают, промывают сначала холодной, затем горячей водой и сушат при 110°. Состав осадка соответствует ф-ле $(C_8H_5N_2S_3)_4Pt$. Из фильтрата после его подкисления до 0,1 н. по HCl и удаления цианидов кипячением осаждают Pd. Часть I см. РЖХим, 1957, 60809. А. Немодрук

63750. Неорганический анализ в органических растворителях. II. 8-оксихинальдин в качестве реактива для определения меди. Блэр, Пантони (Inorganic analysis in organic solvents. II. 8-Hydroxyguinaldine as a reagent for the determination of copper. Blair A. J., Pantony D. A.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 121—128 (англ.; рез. франц., нем.)

К р-ру, содержащему Cu, прибавляют 1 *мл* 2%-ного р-ра 8-оксихинальдина (I) в 2 н. CH_3COOH, устанавливают pH на уровне ~6, и образующийся 8-оксихинальдинат Cu (II) дважды экстрагируют хлороформом (10 *мл*), каждый раз предварительно добавляя по 0,5 *мл* 2%-ного р-ра I. Хлороформный экстракт упаривают до 5—10 *мл*, остаток разбавляют равным кол-вом бензола и пропускают через хроматографич. колонку с Al_2O_3 (слой 12—15 *см*). 8-оксихинальдинаты всех элементов (кроме Cr) адсорбируются на Al_2O_3. При промывании колонки 0,5%-ным р-ром I в смеси $CHCl_3$ и бензола (1 : 1) II полностью элюируется, в то время как 8-оксихинальдинаты других элементов остаются в колонке (за исключением Fe, Mo и V, которые частично вымываются из колонки, если их содержание в аликвотной порции анализируемого р-ра превышает соответственно 0,5; 0,2 и 0,01 *мг*). Полученный элюат II разбавляют до 50 *мл* р-ром для промывания и фотометрируют при 400 *мμ*, применяя р-р для промывания в качестве р-ра сравнения. Указанным методом определяют 0,01—0,5 *мг* Cu. При определении 0,15 *мг* Cu ошибка составляет ± 0,5 γ. Метод применен для анализа руд, сплавов и других материалов. Предложены приемы для предварительного удаления мешающих элементов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 19575.

А. Немодрук

63751. Метилизобутилкетон как универсальный растворитель для титрования смесей кислот и азотсодержащих оснований. Брасс, Уайлд (Methyl isobutyl ketone as widerange solvent for titration of acid mixtures and nitrogen bases. Bruss Douglas B., Wyld Garrard E. A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 232—235 (англ.)

Изучена возможность применения ряда неводн. р-рителей (пиридин, пиперидин, алифатич. амины, спирты, кетоны и эфиры) при раздельном определении различных к-т и оснований в их смесях методом нейтр-ции с потенциометрич. установлением конечной точки. Для титрования смеси слабых к-т наиболее подходящими р-рителями являются этилендиамин и пиперидин, однако они не обнаруживают различия между сильными к-тами. Метилэтилкетон, напротив, позволяет определять сильные к-ты в их смесях. Метилизобутилкетон (I) является одинаково пригодным как для определения сильных, так и слабых к-т. С применением I легко могут быть определены $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, салициловая, бензойная и уксусная к-ты и фенол при их одновременном присутствии, а также относительная сила азотсодержащих оснований и их содержание в смесях. А. Немодрук

63752. Новый индикатор для комплексометрического титрования кальция в присутствии магния. Хилдебранд, Рейлли (New indicator for complexometric titration of calcium in presence of magnesium.

Hildebrand Gary P., Reilley Charles N.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 258—264 (англ.)

Кальцон (2,2′-диоксиазонафталин-4-сульфокислота) (I) предложен в качестве нового индикатора для комплексометрич. титрования Са. При титровании Са р-ром комплексона III (II) при рН 12,3 с применением диэтиламина для создания буферной среды I дает резкий переход окраски из розовой в голубую. В этих условиях Mg с I не образует розовой окраски и определению не мешает. Средняя ошибка при определении Са $< 0,5\%$ и не зависит от содержания Mg. Для определения Mg такую же аликвотную порцию р-ра титруют р-ром II с применением NH_4Cl и NH_4OH для создания буферной среды в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора; по разности результатов двух титрований находят кол-во Mg. Методом непрерывных изменений показано, что Са с I образует комплекс состава 1 : 1. Константы нестойкости комплексов Са, Mg и Zn с I соответственно равны $1 \cdot 10^{-5,6}$ $1 \cdot 10^{-7,7}$ и $1 \cdot 10^{-12,5}$ Sr и Ba образуют с I непрочные комплексы. А. Немодрук

63753. **Новый комплексон для титрования Са в присутствии магния. Шмид, Рейлли** (New complexon for titration of calcium in the presence of magnesium. Schmid R. W., Reilley Charles N.), Analyt. Chem. 1957, 29, № 2, 264—268 (англ.)

Разработан метод комплексометрич. титрования Са в присутствии Mg р-ром нового комплексона — двунатриевой соли этиленгликоль-*бис*-(β-аминоэтиловый эфир)-N,N′-тетрауксусной к-ты (I), с применением Hg^{2+}-соли I в качестве индикатора. Конечную точку определяют потенциометрически с помощью Hg-электрода. В другой аликвотной порции р-ра определяют сумму Са + Mg титрованием р-ром комплексона III с использованием ее Hg^{2+}-соли в качестве индикатора; конец титрования также определяют потенциометрически. Кол-во Mg находят по разности. Средняя ошибка при определении Са составляет 0,30%, при определении Mg 0,7%. Определены константы нестойкости комплексов I с Hg^{2+} ($1 \cdot 10^{-23,8}$), Са ($1 \cdot 10^{-10,7}$), Sr ($1 \cdot 10^{-8,1}$), Ba ($1 \cdot 10^{-})^{8,0}$ и Mg ($1 \cdot 10^{-5,4}$). А. Немодрук

63754. **Теория противоточного распределения для систем растворителей вблизи критической точки. Холлингсуэрт, Тейбер, Доберт** (Theory of countercurrent distribution in solvent systems near a critical point. Hollingsworth C. A., Taber J. J., Daubert B. F.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1901—1906 (англ.)

На основе теории регулярных р-ров получены у-ния, выражающие поведение коэф. распределения вблизи крит. т-р полной смешиваемости в 2-компонентных системах р-рителей, а также вблизи точек перегиба в случае 3-компонентных симметричных систем. Полученные результаты использованы для отыскания оптимальных условий разделения по методу противоточного распределения некоторых триглицеридов (тристеарин, триолеин) с использованием систем различных р-рителей (гексан-ацетонитрил-$CHCl_3$, гексан-хлорацетонитрил-$CHCl_3$ и др.). А. Зозуля

63755. **Экстрагирование молибдена ацетилацетоном. Мак-Кавени, Фрейзер** (Analytical solvent extraction of molybdenum using acetylacetone. McKaveney James P., Freiser Henry), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 290—292 (англ.)

Установлено, что Mo(6+) экстрагируется ацетилацетоном (I) из р-ра, 6 н. по H_2SO_4, в то время как Cu, W и Cr, мешающие фотометрич. определению Мо в форме роданида, не экстрагируются в этих условиях. 1,0 *г* Fe-содержащего продукта растворяют в смеси 9 *мл* конц. H_2SO_4 + 50 *мл* воды при нагревании и проводят окисление добавлением 5 *мл* HNO_3 (в случае нержавеющих сталей перед добавлением H_2SO_4 и HNO_3 необходимо введение HCl, 1 : 1). Р-р упаривают до паров SO_3, разбавляют до 80 *мл*, кипятят, фильтруют через ватман № 42 (для удаления SiO_2), промывают 1%-ной H_2SO_4, упаривают до 30 *мл*, разбавляют до 50 *мл*, перемешивают, переносят в конич. колбу емк. 300 *мл* и промывают мерную колбу смесью $CHCl_3$ + I (1 : 1), сливая промывные воды в ту же колбу. Смесь встряхивают 30 мин. в закрытой колбе на механич. мешалке, переносят в делительную воронку и сливают слой органич. р-рителей в стакан емк. 250 *мл*. В делительную воронку добавляют 10 *мл* $CHCl_3$, встряхивают и сливают $CHCl_3$ в тот же стакан. Выпаривают р-ритель, добавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *мл* конц. HNO_3, упаривают до выделения SO_3, добавляют по каплям конц. HNO_3 (для удаления остатков органич. в-в) разбавляют до 30 мл, переносят в колбу емк. 50 *мл* и доводят до метки. Для определения Мо аликвотную порцию р-ра переносят в колбу емк. 50 *мл*, добавляют H_2SO_4, разбавляют до 30 *мл*, охлаждают, добавляют 5 *мл* монобутилового эфира этиленгликоля, перемешивают, добавляют 2,5 *мл* 6%-ного р-ра KCN, разбавляют до 45 *мл*, добавляют 2,5 *мл* свежеприготовленного 35%-ного р-ра $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, разбавляют до 50 *мл*, перемешивают и через 10 мин. фотометрируют при 470 *мμ* на спектрофотометре Бекмана (модель DU). Кол-во Мо определяют по калибровочной кривой; в стандартные р-ры MoO_3 вводят по 3 *мг* Fe. Изучена экстрагируемость Al, Cu, Cr, Co, Fe, Mn, Ni, Ti, V, W, Zn и Zr с помощью I при различных рН. Установлено, что при рН > 7 I начинает разлагаться. Комплексное соединение Мо с I выделено в твердом виде (выпариванием ацетилацетонового р-ра при комнатной т-ре) и установлен его состав: $MoO_2(C_5H_7O_2)_2$. Результаты определений вполне удовлетворительны. Обнаружено, что при достаточно высоком содержании Мо комплексное соединение Мо с I может быть использовано для непосредственного фотометрирования при 352 *мμ* ($\varepsilon = 1630$). Р. Моторкина

63756. **Разделение тяжелых металлов с помощью кислых алкилфосфатных и фосфонатных смол. Кеннеди, Дейвис, Робинсон** (Separation of heavy metals with acid alkul phosphate and phosphonate resins. Kennedy J., Davies R. V., Robinson B. K. Repts Atomic Energy Res. Establ., 1956, № C/R1896, 5 pp.) (англ.)

Фосфатные, фосфонатные и фосфоно-карбоксильные смолы обнаруживают тот же ряд избирательности по отношению к металлам, что и их мономеры: Th (4+), U (4+) $> UO_2^{2+}$, $Fe^{3+} > La^{3+} > H^+ > Cu^{2+}$, Co^{2+}, $Ca^{+2} > Na^+$. Наибольшей селективностью по отношению к иону UO_2^{2+} обладают смолы с одной кислой функциональной группой, в частности Н-форма диаллилфосфатной смолы (I). UO_2^{2+} отделяют от Cu^{2+}, Co^{2+} и Ca^{2+} на колонке (К) высотой 8 *см* и диам. 1 *см*, заполненной I и промытой 0,1 н. р-ром HNO_3 (20 *мл*). 30 *мл* р-ра той же кислотности, содержащего по 2 *мг/мл* UO_2^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и Ca^{2+} в виде нитратов, пропускают через К со скоростью 0,5 *мл/мин* и после промывания К 0,2 *М* р-ром HNO_3 (50 *мл*) и водой удаляют смолу для последующего извлечения U (6+) в виде карбонатного комплекса действием 0,25 *М* Na_2CO_3. Для отделения UO_2^{2+} от Fe^{3+}, Cu^{2+} и Co^{2+} применяют Na-форму той же смолы, которую промывают в К 20 *мл* 2%-ного р-ра комплексона III (II) с рН 3,0. Затем через К пропускают 30 *мл* анализируемого р-ра и элюируют все катионы, кроме UO_2^{2+}, промыванием К 2%-ным р-ром II (20 *мл*). Для перевода образовавшейся I в Na-форму К промывают 3%-ным р-ром CH_3COONa (40 *мл*), а затем извлекают UO_2^{2+} пропусканием 20 *мл* 0,25 *М* Na_2CO_3. Для отделения UO_2^{2+} от La^{3+} К со смолой в Na-форме промывают

0,06%-ным р-ром II (40 *мл*) с pH 4,0, а затем пропускают анализируемый р-р со скоростью 1 *мл/мин* и элюируют La р-ром II (30 *мл*). При отделении UO_2^{2+} от продуктов распада в качестве промывной жидкости, среды и элюента применяют 0,6%-ный II. В элюат переходит 72% первоначальной β-активности. Повышением конц-ии II до 3% достигается отделение 92% активности от U. С U на К остаются, по-видимому, Zr и UX_1. Н. Полянский

63757. **Заметки по газовой хроматографии. Коппан, Ванте, Брикте** (Notes sur la chromatographie gazeuse. Coppens L., Venter J., Bricteux J., Bull. techn. houille et dérivés, 1956, № 10, 311—334) (франц.)

Обсуждены основы адсорбционной газовой хроматографии, методы адсорбции и термич. десорбции, элюирования и вытеснения, а также основы распределительной газо-жидкостной хроматографии. Описаны аппаратура, применяемая при распределительной газо-жидкостной хроматографии и адсорбционной элюционной хроматографии. Обсуждено применение газовой хроматографии в качеств. и колич. анализе смесей различных органич. соединений. Библ. 27 назв. Т. Леви

63758. **Потенциометрическое определение металлов в виде сульфидов с использованием в качестве индикаторных электродов природных минералов. Кремер В. А., Вайль Е. И.,** Завод. лаборатория, 1957, 23, № 2, 146—150

Показана возможность применения сульфидных минералов в качестве индикаторных электродов для потенциометрич. определения тяжелых металлов. Наиболее удобным оказался индикаторный электрод, изготовленный из аргентита Ag_2S (свежеосажденный Ag_2S спекают без доступа воздуха при 850°, к полученному корольку приваривают Ag-проволочку, место сварки и проволочку покрывают бакелитовым лаком). Разработаны метод определения Cu и Zn в латуни потенциометрич. титрованием р-ром Na_2S с электродом из синтетически приготовленного Ag_2S и метод потенциометрич. анализа сульфида Na осаждением в виде ZnS или Ag_2S с применением электрода из синтетически приготовленного и природного Ag_2S. Л. Горин

63759. **Ионы двухвалентного железа и четырехвалентного церия в качестве промежуточных веществ в кулонометрическом титровании. Влияние плотности тока на эффективность титрования электролитически генерируемыми ионами четырехвалентного церия. Фентон, Ферман** (Ferrous and ceric ions as dual intermediates in coulometric titrimetry. Effect of current density on titration efficiency of electrically generated ceric ions. Fenton A. James, Jr, Furman N. Howell), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 221—223 (англ.)

Изучено влияние плотности тока (ПТ) на генерирование Се (4+) и Fe^{2+} из кислых р-ров, содержащих $Ce_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Определены верхняя и нижняя границы ПТ, в пределах которых следует проводить кулонометрич. титрование при помощи Ce^{4+}. Показано, что величина ошибки при титровании зависит от ПТ. При 1—13 *ма/см²* для генерирования Се(4+) используется 99,7% тока. Эффективность использования тока постепенно снижается как при ПТ < 1 *ма/см²*, так и при ПТ > 13 *ма/см²*. Показано, что присутствие H_3PO_4 в качестве комплексообразующего агента обеспечивает получение более резкой конечной точки титрования. А. Немодрук

63760. **Возможности развития фотоэлектрического эмиссионного спектрального анализа. Кремпль, Шейбе** (Entwicklungsmöglichkeiten der lichtelektrischen Emissions-Spektralanalyse. Krempl Hans, Scheibe Günter), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 3, 135—139. Diskuss., 140—143 (нем.)

Рассматривается действие атмосферы газа на интенсивность линий элементов и влияние процессов на электродах на точность анализа. Построен генератор с переменными параметрами: *V* — 500, 1000, 1500 *в*, *C* — 0,5; 2,5; 6,5; 20 *μф*. *L* — 15, 100, 400, 2000 *μгн*. *R* — 0,1; 1; 2,5; 7,5; 22,5 *см*. Частота колебаний искрового разряда может меняться 100—0,2 *гц* с помощью десятиступенчатой электронной пересчетной схемы. Спектрограф — призменный, автоколлимационный, коллиматорное вогнутое зеркало расположено несколько наклонно и отбрасывает световой пучок вниз на призму. Этим достигается отсутствие диафрагмирования. Спектрограф дает плоский спектр протяженностью 40 *см* в пределах 2000—5000 А. Может быть использован также спектрограф *Q* — 24. Световая энергия принимается фотоумножителями, положение которых устанавливается с помощью микрометрич. винта. Точность анализа сталей увеличивается почти вдвое, если аналитич. линию сравнивают не с линией Fe, а с неразложенным светом. Приведен фотоэлектрич. атлас спектра Fe в области 3100—3300 А (запись на самописце). М. Н.

63761. **Источники возбуждения для спектрального анализа. Кинан** (Excitation sources for spectrographic analysis. Keenan Robert G.), Arch. Industr. Health, 1957, 15, № 3, 253—256 (англ.)

Автор кратко описывает возможности спектрального анализа и подробнее останавливается на выборе подходящего источника возбуждения спектра для решения различных аналитич. задач. Рассмотрены основные преимущества и недостатки дуги постоянного тока, пламени и искры. Библ. 11 назв. Б. Львов

63762. **Исследование проникновения раствора в угольный электрод при спектральном анализе методом радиоактивных индикаторов. Кимура, Сайто** (A tracer study on the penetration a sample solution into carbon electrode of spectrographic analysis. Kimura Kenjiro, Saito Kazuo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 1—3 (англ.)

В связи с применением угольных электродов при спектральном анализе р-ров исследована проницаемость различных сортов угля. В качестве индикатора применяют β-радиоактивный Zn^{65} с периодом полураспада 245 дней. Угольные электроды обжигают в дуге в течение 30—50 сек. при силе тока 5—8 *а*, охлаждают до 60° и наносят по каплям 0,2—0,5 *мл* р-ра, содержащего 0,24 *г* $Pb(NO_3)_2$ и 0,11 *мг* $ZnCl_2$ в 1 *см³*. После подсушивания электродов отбирают по 30 *мг* порошка на определенных расстояниях от торцевой поверхности. Измерения активности отобранных проб показывают наличие максимума содержания Zn в нескольких *мм* от торца. При этом оказалось, что проницаемость в-ва электродов не зависит от кажущейся твердости угля, определяющейся природой связующего материала, но зависит от пористости образца, равной: $p = (d_0 - d)/d_0$, где d_0 и d — истинная и кажущаяся плотность угля соответственно. После обжига пористость образцов увеличивалась приблизительно вдвое. Так же обнаружено, что скорость проникновения р-ра зависит от кажущейся твердости угля. На распределение Zn вдоль электрода оказывает влияние отношение конц-ий Zn и Pb, что нельзя не принимать во внимание при спектральном анализе. Б. Львов

63763. **Спектральный анализ по методу испарения. Сообщение IV. Определение степени конденсации примесей. Беляев Ю. И., Зайдель А. Н.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 1, 30—40 (рез. англ.)

Исследовано влияние различных факторов на степень конденсации (СК) примесей, испаряемых из PuO_2, ThO_2, U_3O_8, La_2O_3, ZrO_2, помещенных в графитовые стаканчики, нагреваемые до 2000° электро-

током (сообщение III, РЖХим, 1957, 54664). В окислы введены радиоактивные изотопы Na, K, Tl, Ni, Ba, Zn, Cd, Sb, Bi. СК определялась сравнением активности конденсата на медном капсуле с активностью радиометрич. эталона, содержащего испаряемые в-ва в кол-вах, соответствующих полному испарению примесей из окислов. Найдено, что СК в пределах 1600—2000° не зависит от в-ва основы и от способа изготовления спектроаналитич. эталонов. При более низких т-рах оба фактора оказывают влияние на полноту испарения примесей. СК не зависит от величины навески пробы, если вес в-ва $\leqslant$ 100 *мг*. При больших навесках СК уменьшается. Начиная с некоторого момента времени, СК не зависит от продолжительности нагревания пробы. Для навески 50 *мг* миним. время нагревания 2—2,5 мин. Конденсацию можно довести до 100% при неоднократном разогревании стаканчика с высыпанием и перемешиванием пробы. СК не зависит от конц-ии испаряемых элементов, что испытано в пределах 10^{-4}—10^{-2}%. Носители не влияют на СК. При изменении расстояния между стаканчиком и капсулем в пределах 1—2,5 *мм* СК не меняется. Ошибка определений при исследовании равна ±6%. На основании анализа перечисленных факторов найдены значения т-р, при которых примеси освобождаются из кристаллич. решеток вышеуказанных окислов. Эти т-ры освобождения составляют 0,6 абс. т-р плавления основных компонентов проб и близки т-рам термич. разрыхления решеток. Г. Кибисов

63764. **О выборе состава эталонов при количественном спектральном анализе. Конопелько И. А.,** Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 261—265

Если конц-ии элемента в эталонах — C_1, C_2 и C_3, соответствующие им величины — ΔS_1, ΔS_2 и ΔS_3, причем $C_1 < C_2 < C_3$ и $\Delta S_1 > \Delta S_2 > \Delta S_3$, то $(\lg C_3 - \lg C_1)/(\lg C_3 - \lg C_2) = K$ и $(C_3/C_2)k = C_3/C_1 = n$. Лучшая конц-ия C_2 при $k = 2$ будет равна: $C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_3}$... (1). Величина n не должна быть близка к 1. Желательно, чтобы C_x было близко к C_2. Из (1) $C_2 = C_1 \sqrt[k]{n^{k-1}}$ Из графич. изображения зависимости C_2 от K при разных n видно, что с ростом n скорость изменения величины K падает. Поэтому при выборе состава эталонов лучше, если n не превышает 2, нижний предел для n — 1,5. Анализ будет удовлетворителен, если K изменится в пределах 1,5—3. Тогда при $n = 2$ $C_1 =$ (0,6—0,8)C_x, $C_3 =$ (1,5—4)C_1, $C_2 = \sqrt{C_1 \cdot C_3}$. Дан пример подбора эталонов для анализа глин. Г. Кибисов

63765. **Применение спектрального метода при анализе стекла, керамического и стекольного сырья. Павловская** (O zastosowaniu metody spektrograficznej w analizie szkła, surowców szklarskich i ceramicznych. Pawłowska Hanna), Szkło i ceram., 1957, 8, № 4, Biul. Inst. przemysłu szkła i ceram., 1—2 (польск.)

Разработан метод колич. определения Al, Fe, Ti, Mn, Ca и Mg в стекле, Fe и Ti в глине и каолине и Fe в стекольных песках. В пробы добавляют уголь и $SrCO_3$ в качестве внутреннего стандарта. При анализе песка внутренним стандартом служит кремний. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока с угольными электродами. В качестве эталонов употребляют проанализированные химически образцы стекла и сырьевых материалов. Щел. элементы определяют пламеннофотометрич. методом. Более подробное сообщение о методе анализа будет опубликовано позднее. Е. Шпитальная

63766. **Применение спектрально-аналитических исследований в археологии. Деркош, Нейнингер** (Spektralanalytische Untersuchungen zur urgeschichtlichen Problematik. Derkosch J., Neuninger H.), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 174—182 (нем.; рез. англ., франц.)

Для исследования добычи руды и плавки меди, производившихся в древности, проведено спектральноаналитич. полуколич. определение состава руд, шлаков и готовых изделий, найденных при раскопках. Анализ проводили на спектрографе Хильгера Е 478. Спектр возбуждали в дуге постоянного тока, с угольными электродами. Пробу вводили в отверстие нижнего электрода. Визуальную оценку интенсивностей линий производили на спектропроекторе. Определяли следующие элементы: Ag, Al, As, Au, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Si, Sn и Zn. В. Борзов

63767. **Новое применение метода добавок в пламенной спектрофотометрии. Фукусима, Такахаси, Терасака, Отодзаи** (New applications of addition-standard technique in flame spectrophotometry. Fukushima Shouzow, Takahashi Kizashi, Terasaka Satoshi, Otozai Kiyoteru), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 183—195 (англ.; рез. нем., франц.)

Влияние состава проб на интенсивность излучения определяемого элемента можно выразить (РЖХим, 1957, 60820) аналитически в виде: $I = f^{*}_{(C)} = nf_{(mC)}$ (1), где n и m — параметры, $f(C)$ и $f^{*}(C)$ — величины, выражающие функциональную зависимость интенсивности от конц-ий элемента в чистом солянокислом р-ре и в смеси с в-вами, влияющими на интенсивность излучения соответственно. В случаях, когда один из параметров близок к 1, выражение (1) упрощается, так что представляется возможным использовать метод добавок для определения конц-ии элемента в смеси без необходимых предположений о линейной зависимости I от C или $\lg I$ от $\lg C$. Действительно, для случая $n = 1$, ур-ние (1) запишется в виде $I_x = f^{*}_{(x)} = f_{(mx)}$ и $I_{x+\Delta} = f^{*}_{(x+\Delta)} = f_{(\overline{mx+\Delta})}$, где x — неизвестная конц-ия и Δ — величина добавки. Принимая $x_1 = mx$ и $x_1 + \Delta_1 = m(x + \Delta)$, получим $I_x = f(x_1)$... (2) и $I_{x+\Delta} = f(x_1 + \Delta_1)$... (2а), где $x = (\Delta / \Delta_1) x_1$ (3). Для нахождения неизвестной конц-ии элемента в смеси необходимо на основе известной функциональной зависимости $I = f(c)$ для р-ра, не содержащего мешающих элементов, определить по ур-ниям (2) и (2а) «кажущиеся» конц-ии x_1 и Δ_1, а затем по ур-нию (3) рассчитать x. В тех случаях, когда $m = 1$, ур-ние (1): $I = f^{*}(C) = nf(C)$. Если принять $r_{\Delta(C)} \equiv I_{C+\Delta} / I_C$, то $r_{\Delta(C)} = f^{*}(C + \Delta) / f^{*}(C) = f(C + \Delta) / f(C)$. Кривая зависимости $r_{\Delta(C)}$ от C имеет форму гиперболы. При постоянной Δ величина $r_{\Delta(C)}$ зависит только от конц-ии C. Измерив $r_{\Delta(x)} = I_{x+\Delta} / I_x$, неизвестную конц-ию элемента x в смеси находят по этой кривой, построенной для р-ра, не содержащего мешающих элементов, при той же величине Δ, что и в определяемом образце. И тот и другой способ проверен методом пламенной спектрофотометрии на образцах: NaCl (0,87—5,2 *мэкв/л*) + 5% сахарозы ($m = 1{,}19$ и $n = 0{,}983$) и NaCl (0,87 — 3,5 *мэкв/л*) + 0,5% KCl ($m = 1{,}00$; $n = 1{,}21$). Ошибка распределения конц-ии в 1-м случае составляет 1,8%, во 2-м случае 2,0—2,8%. Величину добавки Δ рекомендуют выбирать несколько больше определяемой величины x. Б. Львов

63768. **Абсорбционный радиохимический анализ. Тёлдьешши** (Absorpčná rádiochemická analýza. Tőlgyessy Juraj), Techn. práca, 1957, 9, № 2, 109—111 (словацк.)

Основы метода. А. Бусев

См. также: Растворы 63087, 63299. Экстракция 63265. Хроматографич. методы анализа 63226, 63229, 63237, 63289. Электрохимич. методы анализа 63191, 63208, 63209, 63291. Радиохимические методы анализа 63318—63320

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

63769. Определение лития в рудах методом спектрофотометрии пламени. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Никонова М. П., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 10—16 (рез. англ.)

Изучена возможность определения Li при помощи спектрофотометра, собранного из монохроматора, фотоумножителя и зеркального гальванометра. Приведено подробное описание аппаратуры. Показано, что предельная чувствительность определения 0,012 γ/*мл* (деление Li_2O (1 : 83 000 000). Влияние больших кол-в Na может быть устранено введением дополнительного светофильтра из дидимового или красного стекла. Фосфаты не мешают определению Li. Разработан быстрый метод определения Li в рудах, основанный на разложении руд сплавлением с KOH и последующем фотометрировании р-ра, полученного выщелачиванием плава. Указанным методом определяют 0,01—2—4% Li в течение 50 мин. с точностью ±2—4%.
Р. Моторкина

63770. Определение натрия в медно-алюминиевых сплавах с применением пламенного фотометра. Хуриган, Робинсон (Determination of sodium in aluminium-copper alloys using the flame photometer. Hourigan H. F., Robinson J. W.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 161—164 (англ.; рез. нем., франц.)

Растворяют 1 *г* пробы в 15 *мл* конц. HCl, доводят объем до 100 *мл* и, если нужно, центрифугируют. Р-р вводят в пламя фотометра, снабженного фильтром для выделения линии Na. С целью проверки аналогичные операции проводят с р-ром HCl, Эталонные р-ры изготовляют дозировкой соответствующих кол-в Cu и Al. Вносят также Na в кол-вах от 0 до 100 ч. на 1 млн. В пределах принятых конц-ий р-ров присутствие Cu и Al не влияет на интенсивность излучения линии Na. Результаты анализа хорошо совпадают с данными весового метода.
Г. Кибисов

63771. Применение ферроцианида натрия для объемно-аналитического определения калия. Козлов А. С., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 157—159

$Li_4Fe(CN)_6$, примененный ранее для титриметрич. определения K, заменен более доступным $Na_4Fe(CN)_6$. Смешивают анализируемый р-р, 10 *мл* 0,1 *M* $Ca(NO_3)_2$ и 20 *мл* 0,1 *M* $CdSO_4$, разбавляют водой ~ 200 *мл*, при перемешивании добавляют 20 *мл* 0,1 *M* $Na_4Fe(CN)_6$, встряхивают 1 мин., разбавляют до 250 *мл* и перемешивают. Через 5—10 мин. (после коагуляции золя) центрифугируют при 800—1000 об/мин., к 200 *мл* центрифугата добавляют 10 *мл* конц. H_2SO_4, 4 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 2—3 капли 1%-ного р-ра, $K_3Fe(CN)_6$, 2—3 капли дифениламина и титруют 0,05 *M* р-ром $ZnSO_4$ до появления сиреневой окраски. Избыток р-ра Zn^{2+} (1—2 *мл*) оттитровывают обратно 0,033 *M* р-ром $K_4Fe(CN)_6$ до исчезновения сиреневой окраски и резкого перехода серой окраски в зеленовато-белую. Кол-во K определяют по калибровочной кривой. Метод проверен на образцах соликамских сильвинитов (погрешность при 20—30% KCl составляет 0,2—0,3%). Продолжительность одного определения 25—30 мин. Определению не мешают Na (малые кол-ва), щел.-зем. металлы, Li, Mg и Al; мешают тяжелые металлы, NH_4^+, Rb и Cs, образующие нерастворимые ферроцианиды.
Л. Горин

63772. Амперометрическое титрование золота гидрохиноном. Рейшахрит Л. С., Сухобокова Н. С., Ж. аналит. химии, 1957, **17**, № 1, 146—148 (рез. англ.)

Разработан метод определения Au в присутствии Se, Te, Pd, а также в рудах и шламах. В качестве индикаторного электрода при амперометрич. титровании применяли вращающийся Pt-микроэлектрод диам. 0,8 и длиной 1 *мм*, в качестве электрода сравнения — насыщ. Hg_2Cl_2-электрод. Титрование хлораурата K р-ром гидрохинона проводили на фоне 2 н. H_2SO_4 при 60 ± 1° и потенциале 1,0 *в*. Для фиксирования результатов применяли гальванометр чувствительностью $1,4 \cdot 10^{-9}$ *А/мм/м*. Результаты удовлетворительны.
Р. Моторкина

63773. Пламеннофотометрическое определение щелочноземельных металлов в присутствии других элементов. Этре, Адам (Flammenphotometrische Bestimmung der Erdalkalimetalle bei Anwesenheit von Fremdmetallen. Ettre Kitty, Adám János), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 2, 105—114 (нем.)

Описан способ устранения помех от Fe, Cu, Ni, Zr и Al при определении Ca, Ba и Sr в оксидных катодах. Излучение Cu, Fe и Ni накладывается на линию Ba 4870 A. Наложения на линии Sr 4607 и Ca 4226 A ничтожны и не учитываются. Обнаружено аномальное влияние Fe на Sr. Обладая излучением в области 4607 A, Fe понижает интенсивность линии Sr. Это явление объясняют кинетикой процессов, происходящих в пламени. Для устранения помех от Cu, Ni и Fe при определении Ba вносят поправки. Определяют интенсивность суммарного излучения Ba 4870 A и мешающего металла (I_1), затем измеряют излучение (I_2) того же р-ра в области, где излучение Ba незначительно, а излучение мешающего металла хорошо заметно (для Cu при 5360 A, для Ni и Fe при 4500 A). Ошибка **определения Ba без поправки ~ 100%, после корректировки** ~ 4%. Для устранения влияния Fe на Sr строят кривую, откладывая по оси абсцисс содержание Fe в р-ре, а по оси ординат отношение введенного кол-ва Sr к измеренному. По содержанию Fe в р-ре находят коэф. поправки. Fe определяют по излучению того же р-ра в области 4500 A, где нет линий Sr. Zr и Al уменьшают излучение Ca, Ba и Sr. Кривая зависимости интенсивности Ba и Sr от конц-ии Zr состоит из 2 отрезков: спадающая прямая для малых конц-ий Zr и прямая, параллельная оси абсцисс (область насыщения Zr). Кривые для различных конц-ий Ba и Sr идут параллельно. Отношение интенсивности Ba или Sr при отсутствии Zr и при конц-ии, соответствующей точке излома, постоянно для всех конц-ий Ba или Sr, т. е. все точки излома лежат на одной прямой, идущей из начала координат. Это отношение составляет для Ba 1,9, для Sr 3,65. Сначала определяют излучение в области Ba 4870 A, затем к р-ру добавляют Zr до конц-ии насыщения (> 50 *мг/см*³) и измеряют излучение в той же области. По коэф. разбавления (n) находят интенсивность излучения Ba по ф-ле: $I_{Ba} = 1,9\ n\ I'_{Ba}$, где I'_{Ba} — интенсивность линии Ba, уменьшенная за счет Zr. Конц-ию Ba в р-ре находят по I_{Ba} из графика. Ошибка определения Ba ±4,0%, Sr ±6%. Zr определяют графически по разности I [illegible] Ca график не имеет точки излома. Определение Ca производят после Zr по кривой зависимости интенсивности излучения Ca от конц-ии Zr. Анализ ведут на высокочувствительном фотометре собственного изготовления. Чувствительность определения: Ba 0,6 *мг/мл*, Sr 0,2 *мг/мл*, Ca 0,09 *мг/мл*. В. Б.

63774. Спектрофотометрическое определение магния с помощью 1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо)-нафталин-1'-(2-оксибензола). Манн (Spectrophotometric determination of magnesium with 1-azo-2-

hydroxy-3 (2,4-dimethylcarboxanilino)- naphthalene-1'-(2-hydroxybenzene). Mann Charles K.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 2, 155—160 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения Mg^{2+} к 5 *мл* р-ра 1-азо-2-окси-3-(2,4-диметилкарбоксанилидо)-нафталин-1'-(2-оксибензола) (I) в 95%-ном C_2H_5OH (0,10 *мг/мл*) прибавляют 2—15 *мл* анализируемого р-ра (0,5—10 ~γ Mg^{2+}) и 0,5 *мл* 0,08 *M* р-ра буры, разбавляют до 25 *мл* 95%-ным C_2H_5OH, перемешивают и фотометрируют при 505 *мμ* (р-р сравнения вода). Кол-во Mg^{2+} находят по калибровочной кривой, построенной со свежеприготовленным р-ром I. Закон Бера соблюдается при 0,4 γ~/*мл* Mg^{2+}. Окраска р-ра устойчива в течение нескольких дней. Чувствительность определения 0,00075 γ/*мл* (1 : 50 000 000). Определению мешают Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} и Al^{3+} при конц-ии до 1 γ/*мл*; Ca^{2+} и Sr^{2+} мешают, если конц-ии их солей превышают растворимость последних в используемой спирт. смеси. Тяжелые металлы перед определением удаляют. А. Зоауля

63775. Амперометрический метод для магния. Дин, Брайан (An amperometric method for magnesium. Dean John A., Bryan H. Alden), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 2, 180—185 (англ.; рез. франц., нем.)

Амперометрическое титрование Mg основано на его способности образовывать с азокрасителем понтахромовым фиолетовым SW (2-окси-4-сульфобензол- < 1-азо-1 > -2-нафтолом) (I) комплексное соединение, высота полярографич. волны которого зависит от его конц-ии в р-ре, Mg полностью связывается в комплекс с I при pH 11, в то время как для Ca необходимо более высокий pH, что позволяет определять Mg в присутствии 2-кратного кол-ва Ca. Метод применен для анализа известняка. Навеску известняка (0,02—0,2 *мг* Mg) растворяют в 12 *M* HCl, фильтруют через фильтрующий тигель для удаления белого осадка ($CaCl_2$), промывают 1 *M* р-ром HCl, и фильтрат разбавляют водой до 1 *л* (р-р А). В закрытый стакан емк. ~ 50 *мл* вносят 10 *мл* 0,05%-ного р-ра I, 1,5 *мл* пиперидина (буферный р-р), 2 *мл* этилендиамина (маскирует Ni, Zn, $Fe^{(2+)}$ и Co), добавляют HCl до pH 11, разбавляют водой до 20 *мл* и продувают азотом для удаления O_2. Полученный р-р титруют р-ром А из микробюретки, вставленной в крышку стаканчика, с использованием полярографа Сарджента — Гейровского (модель XII). Титр 0,05%-ного р-ра I устанавливают по р-ру Mg известной конц-ии аналогичным образом. Относительная ошибка ~ 1%. Определены предельно допустимые кол-ва мешающих элементов. А. Немодрук

63776. Пламеннофотометрическое определение малых количеств бария в материалах, содержащих сульфат бария. Пунгор, Цапп (Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Barium in bariumsulfathaltigem Material. Pungor E., Zapp E. E.), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 150—158 (нем.; рез. англ., франц.)

Определение Ba в силикатах производят на фотометре Бекмана при 870 *мμ*. Анализируемый р-р не должен содержать анионов, кроме хлоридов. Конц-ия других щел.-зем. металлов должна быть ⩽ 10^{-3} *м/л*, а щел. 0,1 *м/л*. Навеску (0,01—0,02 или 0,05 *г* SiO_2) высыпают в Pt-тигель, вводят 3 *мл* 70%-ного р-ра HJ, 3 *мл* 40%-ной HF и 0,5 *г* $H_2C_2O_4$. Смесь выпаривают досуха на водяной бане, при перемешивании вводят 3 *мл* р-ра HJ и 6 *мл* HF и вновь выпаривают. Тигель выдерживают на песчаной бане 30 мин. при 200—300°. Содержимое тигля растворяют при подогревании в 20%-ной HCl. Давление водорода 1,21 *атм*, кислорода 2,61 *атм*, ширина щели 0,1—0,5 *мм*. В качестве эталонов используют р-ры $BaCl_2$. Градуировочный график линеен при работе без затемняющей камеры. Образцы силикатов обычно содержат соли Al, поэтому в пламени образуется трудно диссоциирующий алюминат Ba, вследствие чего ослабляется излучение, и получаются заниженные результаты. PO_4^{3-} также ослабляет излучение Ba. Для устранения возможных ошибок предлагают добавлять к эталонным и исследуемым р-рам одинаковое кол-во $AlCl_3$, так чтобы конц-ия PO_4^{3-} была незначительна по отношению к Al. Средняя арифметич. ошибка определения ±2,1%. В. Борзов

63777. Осаждение фосфатов цинка из растворов орто-, пиро- и трифосфата натрия. Куимби, Мак-Кьюн (Precipitation of zinc phosphates from solutions of sodium ortho-, pyro-, and triphosphate. Quimby O. T., McCune H. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 248—253 (англ.)

Изучено осаждение орто-, пиро- и трифосфата Zn, каждого в отдельности и в смесях. Выделены и анализированы чистые фосфаты Zn (Ф): $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (I), $ZnP_2O_7 \cdot 5H_2O$ (II) и $NaZn_2P_3O_{10} \cdot 9H_2O$ (III). Найдено, что ни один из Ф не осаждается полностью при pH < 3,8. I, II и III полностью осаждаются соответственно при pH ⩾ 5,0, 4,5 и 3,8. Кислые и основные Ф при pH 3,8—5,5 не образуются. С помощью радиоактивного изотопа P^{32} установлено, что при pH 3,8 имеет место соосаждение II с III, что является источником значительных ошибок при анализе смеси Ф методом Белла (Bell R. N., Analyt. Chem., 1947, 19, 97). Полученные данные позволяют улучшить определение пирофосфатов в трифосфате. При низком содержании ортофосфатов в смеси орто-, пиро- и трифосфатов при соответствующем pH полностью осаждаются II и III без загрязнений осадком I. А. Немодрук

63778. Амперометрическое титрование двухвалентной ртути хлоридом тетрафениларсония. Менис, Болл, Маннинг (Amperometric titration of mercury (II) with tetraphenylarsonium chloride. Menis Oscar, Ball Robert G., Manning D. L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 245—248 (англ.)

Амперометрическое титрование Hg^{2+} хлоридом тетрафениларсония (I) основано на образовании Hg^{2+} с I малорастворимого соединения $(C_6H_5)_4AsHgCl_2NO_3$. К аликвотной порции р-ра (0,02—3 *мг* Hg) добавляют 0,4 *M* HNO_3 до ~ 15 *мл* и амперометрически титруют 0,01 *M* р-ром I в пределах от 0 до 0,1 *в* (против насыщ. к. э.). Конечную точку определяют графически. Ошибка < 3%. При определении малых кол-в Hg^{2+} предварительно из титруемого р-ра удаляют растворенный O_2. Определению мешают ионы, образующие с I осадки (MnO_4^-, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, JO_4^-, ClO_4^-, J^-, Br^-, SCN^-, Bi^{3+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Fe^{3+}), а также ионы, понижающие диффузионный ток (UO_2^{2+}, Sn^{4+}). Хлориды в конц-ии > 2 *M* снижают чувствительность р-ции, однако применение нитрата тетрафениларсония вместо I не дает эффекта. А. Немодрук

63779. Фотометрическое определение малых количеств алюминия в биологических и других материалах при помощи ализарина S. Эльшлегер (Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Aluminium mit Alizarin S in biologischen und anderen Materialen. Oelschläger W.), Z. analyt. Chem., 1957, 154, № 5, 321—329 (нем.)

При определении Al в моче, молоке, сене и других материалах с небольшим содержанием Fe пробу озоляют в Pt-чашке при 550°. SiO_2 удаляют выпариванием с HF + H_2SO_4. Остаток растворяют в HCl. Al отделяют от других элементов ацетатным методом, применяя в качестве соосадителя основной ацетат Fe. 2—8 *мл* солянокислого р-ра помещают в кварцевую центрифужную пробирку, добавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,5 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$, 1 *мл* 5%-ного р-ра CH_3COONa и 3 капли 0,1%-ного спирт. р-ра бром-

крезолового зеленого, нейтрализуют аммиаком до синевато-зеленой окраски р-ра, выдерживают 15 мин. в кипящей воде, центрифугируют, тщательно отделяют р-р от осадка, осадок растворяют в 1 *мл* 6 н. H_2SO_4 + + 5 *мл* воды при нагревании, и из р-ра количественно удаляют Fe, осаждая его при нагревании 2 н. р-ром NaOH (5 *мл*) в кварцевой колбе. Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают через плотный фильтр и промывают водой, содержащей NaOH (5 *мл* 2 н. NaOH в 1 *л* воды). Щел. фильтрат подкисляют 6 н. р-ром H_2SO_4 (1 *мл*), добавляют 10 *мл* 0,1%-ного р-ра ализарина S, нейтрализуют 2 н. р-ром NH_4OH до темно-красной окраски р-ра, добавляют 5 капель избытка NH_4OH, 5 капель 5%-ного р-ра $(NH_4)_2HPO_4$ (в присутствии фосфата окраска р-ра очень устойчива) и 20 *мл* буферного р-ра с pH 3,92 (230 *г* CH_3COOH + 100 *г* CH_3COONa на 2 *л* воды), разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 500 *мμ*. При анализе проб с высоким содержанием Fe ацетатный осадок Fe и Al растворяют в HCl, и Fe предварительно экстрагируют несколько раз эфиром. Оставшиеся небольшие кол-ва Fe отделяют осаждением NaOH. А. Розбианская

63780. Выщелачивание стекла и загрязнение реактивов — источники ошибок при микроаналитическом определении алюминия. Эльшлегер (Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Aluminiumbestimmung durch Auslaugen von Glas und Verunreinigungen der Chemikalien. Oelschläger W.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 5, 329—333 (нем.)

Изучены ошибки при микроаналитич. определении Al (см. пред. реф.), обусловленные выщелачиванием Al и Fe из стекла хим. посуды, а также загрязнением реактивов. 30 *мл* 0,3 н. NaOH при нагревании в колбе из иенского стекла (G 20) в течение 30 мин. извлекает 38 γ Al; кол-во выщелачиваемого Al значительно возрастает при увеличении продолжительности нагревания и конц-ии NaOH (125 γ Al при 0,9 н. NaOH и 60 мин.). Р-р аммиака извлекает значительно меньше Al (7 γ Al при 0,3 н. NH_4OH и 30 мин.). При кипячении в колбе чистой воды выщелачивания Al из стекла не наблюдается. Разб. HCl, HNO_3 и H_2SO_4 извлекают из стекла очень мало Al, конц. к-ты — несколько больше, но все же значительно меньше, чем щелочи. При комнатной т-ре 30 *мл* 0,3 н. NaOH за 4 дня извлекает из стекла лишь 8,5 γ Al, другие реактивы — еще меньше. Кол-во Fe, выщелачиваемое из стекла щелочью и аммиаком, незначительно (3,2 γ Fe при 0,3 н. NaOH и 30 мин.; 0,3 γ Fe при 0,3 н. NH_4OH и 30 мин.). Приведены результаты, полученные относительно содержания Al и Fe (в γ Al и Fe в 100 *г* в-ва соответственно) в дистил. воде (2 и 2), конц. HCl (250 и 61), HNO_3 (36 и 28) и H_2SO_4 (29 и 59), 40%-ной HF (100 и 83), конц. NH_4OH (83 и 130), CH_3COONa (140 и 210), NaOH (1400 и 230) и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (4000). В свежеприготовленных реактивах содержание Al невелико, но при хранении в стеклянных сосудах оно увеличивается за счет выщелачивания. С. Захарьина

63781. Полярографическое определение алюминия в сплавах на основе цинка. Пейдж, Симпсон, Грехэм (The polarographic determination of aluminium in zinc-base die-casting alloys. Page J. A., Simpson D. H., Graham R. P.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 194—200 (англ.; рез. нем., франц.)

1 *г* сплава растворяют в 25 *мл* 1,8 *M* H_2SO_4, добавляют 5 *M* NaOH до появления осадка $Zn(OH)_2$, разбавляют водой до ~ 75 *мл* и подвергают электролизу с Hg-катодом для отделения мешающих элементов (1 час, 9—5 *в*, 5 *а*, плотность тока на катоде 0,12 *а/см²*). При электролизе отделяются элементы, восстановительный потенциал которых менее отрицателен, чем восстановительный потенциал Al. После электролиза р-р разбавляют до 100 *мл*; 10 *мл* полученного р-ра снова разбавляют до 100 *мл*, добавляют 10,0 *мл* 1,50 · *M* $MgCl_2$, 4 капли 0,04%-ного р-ра бромфенолового синего и нейтрализуют р-ром NaOH по указанному индикатору. Затем с помощью pH-метра устанавливают pH р-ра на уровне 3,62—3,68 и полярографируют от —1,0 до —2,0 *в* при 25,0° ± 0,1°. Содержание Al определяют по калибровочному графику. Описанный метод по воспроизводимости и точности результатов сравним с весовым методом и может быть применен для определения Al и в других материалах. А. Немодрук

63782. Амперометрическое титрование трехвалентного церия феррицианидом. Леонард, Кили, Хьюм (Amperometric titration of cerium (III) with ferricyanide. Leonard Guy William, Keily Hubert J., Hume David N.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 185—188 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложен метод амперометрич. титрования миллиграммовых кол-в Ce (3+) феррицианидом калия (I). В закрытый стакан емк. 100 *мл* вносят 50 *мл* 3,6 *M* K_2CO_3, пропускают N_2, прибавляют 1—10 *мл* анализируемого р-ра, вводят солевой мостик и вращающийся Pt-электрод и при продолжающемся токе N_2 титруют 0,01 *M* р-ром **I**. Из р-ра **I** предварительно удаляют O_2 воздуха пропусканием N_2. После каждого прибавления р-ра **I** титруемый р-р размешивают магнитной мешалкой и записывают показания микроамперметра. Конечную точку титрования определяют графически. Средняя ошибка при определении 6 *мг* Ce (3+) составляет 0,4%. Присутствие 100-кратного кол-ва Ce (4+) не мешает. А. Немодрук

63783. Новый метод аналитического определения протактиния. Старик И. Е., Ратнер А. П., Пасвик М. А., Шейдина Л. Д., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 87—91 (рез. англ.)

Разработан новый метод отделения Pa от всех естественных α-активных элементов, основанный на соосаждении Pa с миндальнокислым Zr из солянокислых р-ров. К 25 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 25 *мл* конц. HCl, 1 *мл* р-ра хлорида Zr (10 *мг* Zr) и 50 *мл* 16%-ного р-ра миндальной к-ты. Смесь нагревают на водяной бане 1 час, отстаивают 24 часа и центрифугируют. Осадок промывают этиловым спиртом, обрабатывают 5%-ной щелочью, растворяют в небольшом объеме 6 н. HCl и переосаждают. При однократном осаждении из р-ра выделяется 90—95% Pa, при 2-кратном 100%. Показано, что при соосаждении Pa с миндальнокислым Zr достигается быстрая и полная радиохим. очистка Pa от Po, Ra, Th. Р. Моторкина

63784. Полярографический метод определения индия. Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 78—82 (рез. англ.)

Разработан полярографич. метод определения In на фоне 4 *M* KBr после концентрирования и отделения его от Cd при помощи ZnO и растворения гидроокисей в HCl. Навеску анализируемого в-ва растворяют в смеси 50 *мл* H_2SO_4 (1 : 3), 10 *мл* конц. HCl и 0,2 *г* сернокислого или солянокислого гидразина. Р-р упаривают на песчаной бане почти досуха, приливают 50 *мл* воды и кипятят 10—15 мин. Нерастворившийся остаток отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой до 200 *мл*, нагревают почти до кипения, вносят небольшими порциями хорошо растертую ZnO до нейтр. р-ции по метиловому оранжевому, добавляют небольшой избыток ZnO и нагревают еще 10 мин. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре горячей HCl (1 : 1). Р-р упаривают, вносят кусочки металлич. Al (по 100—150 *мг*) для восстановления Fe^{3+} и удаления As (об окончании восстановления судят по исчезновению желтого окрашивания р-ра), нагревают р-р еще 10 мин., охлаждают и полярографируют, добавив предварительно KBr до конц-ии 4 *моль/л*. Если конц-ия In > 0,1%, а кол-во Cd превы-

шает конц. In не более чем в 200 раз, то осаждение окисью Zn можно не производить. Получены вполне удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

63785. Определение германия в виде германомолибденовой кислоты после отделения от некоторых элементов методом экстракции. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Мальцева Н. Н., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 1, 95—99 (рез. англ.)

Описан метод фотометрич. определения Ge в виде германомолибденовой гетерополикислоты после отделения его от Si, Fe и As экстрагированием $GeCl_4$ четыреххлористым углеродом. К стандартным р-рам GeO_2, содержащим 0,01—1 *мг/мл* GeO_2, в делительной воронке добавляют 20 *мл* конц. HCl, разбавляют водой до 25 *мл*, охлаждают для предотвращения улетучивания $GeCl_4$, добавляют 10 *мл* CCl_4 и встряхивают 2 мин. при 0,001—0,01; 0,01—0,1 и 0,1—10 *мг* GeO_2 производят соответственно однократное, 2- и 3-кратное экстрагирование). Экстракт переносят в другую делительную воронку, промывают 1 раз в 9 *М* р-ром HCl (5 *мл*), добавляют 6 *мл* воды и реэкстрагируют $GeCl_4$ из CCl_4 в воду в течение 2 мин. (при 0,1—10 *мг* GeO_2 рекомендуется 2-кратное реэкстрагирование, при меньших кол-вах — достаточно однократного реэкстрагирования). К полученному водн. р-ру добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра молибдата аммония, 5 *мл* 2 н. H_2SO_4, разбавляют водой до 50 *мл* и через 10 мин. измеряют оптич. плотность полученного желтого р-ра на горизонтальном фотометре в кюветах с толщиной слоя 50 *мм* при 428 *мμ*. Кол-во GeO_2 определяют по калибровочной кривой. При $< 0,1$ *мг* GeO_2 в 50 *мл* германомолибденовую гетерополикислоту перед фотометрированием экстрагируют изоамиловым спиртом в присутствии $\frac{1}{4}$ н. H_2SO_4. Присутствие SiO_2 не мешает определению, если отношение $SiO_2 : GeO_2$ не превышает 1000 : 1. В присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} необходимо многократное промывание CCl_4-слоя, содержащего Ge, 9 *М* р-ром HCl. As (3+) предварительно окисляют до As (5+) добавлением $KClO_3$. Р. Моторкина

63786. Определение следовых количеств свинца в газолинах и лигроинах. Гриффинг, Розек, Снайдер, Гендерсон (Determination of trace amounts of lead in gasolines and naphthas. Griffing Margaret E., Rozek Adele, Snyder L. J., Henderson S. R.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 90—195 (англ.)

Разработано 2 варианта дитизонового метода для быстрого и чувствительного (10 ч. на 1 млн.) определения Pb (неорганического и связанного в форме $Pb(C_2H_5)_4$). При I варианте — спектрофотометрическом — Pb экстрагируют хлороформным р-ром дитизона при pH 9,5—10,5, а при II варианте — визуально-компараторном — при pH 10,8—11,0. Для создания соответствующего pH используют буферные р-ры, составленные из KCN, цитрата аммония, Na_2SO_3 и NH_4OH. Разложение и последующее экстрагирование $Pb(C_2H_5)_4$ из газолина осуществляют р-ром брома в CCl_4. Ошибка обоих вариантов порядка 10 ч. Pb на 1 млрд. I вариант наиболее пригоден для одновременного анализа большого кол-ва образцов в лабор. условиях, а II вариант — для быстрого анализа небольшого кол-ва образцов в полевых условиях (продолжительность анализа одного образца 10 мин.). Е. Мильвицкая

63787. Определение нитрида титана в стали. Клячко Ю. А., Шапиро М. М., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 140—143

Изучены свойства нитрида и карбида Ti. Разработан метод определения нитрида Ti в стали. Образец стали электролитически растворяют в течение 30 мин. при плотности тока 0,7 *а/см*^{2} в электролите, содержащем 15% NaCl и 2,5% винной к-ты (емкость ванны [illegible] *л*). Электролитич. осадок с образца и из коллодиевого мешочка собирают, отмывают на центрифуге от электролита, выпаривают избыток воды, добавляют 16 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,83), 6 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 2 *г* $KHSO_4$ и 5 *мл* 20%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ и нагревают до полного растворения нитридов и карбидов. Ярко-зеленый р-р охлаждают и переводят в прибор для отгонки N_2. Одновременно ведут холостой опыт. Полученные результаты подтверждают определением нитрида Ti по Ti. При анализе различных нержавеющих сталей получены удовлетворительные результаты. Л. Горин

63788. Определение ванадия в четыреххлористом титане и титановых сплавах. Оуэнс, Нортон, Кертис (Determination of vanadium in titanium tetrachloride and titanium alloys. Owens William H., Norton Charles L., Curtis J. Alfred), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 243—245 (англ.)

Для определения следовых кол-в V в $TiCl_4$ и в Ti-сплавах разработан спектрофотометрич. метод, основанный на образовании интенсивной желтой окраски при нагревании анализируемого $TiCl_4$ или сплава, содержащих V, с H_2SO_4 в присутствии HNO_3. Интенсивность образующейся окраски пропорциональна кол-ву V и достигает наибольшего развития при $Ti : V > 200$. В стакан емк. 250 *мл* вносят 2—10 *мл* $TiCl_4$, 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 10 *мл* конц. HNO_3, нагревают до появления паров SO_3, охлаждают до 50—60°, переносят в мерную колбу емк. 50 *мл*, доводят до метки конц. H_2SO_4 и фотометрируют при 445 *мμ*. При анализе сплавов в стакан вносят 2 *мл* $TiCl_4$ (не содержащего V), 40 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 0,100 *г* сплава (растворенного в H_2SO_4 или в смеси H_2SO_4 и HBF_4), 10 *мл* HNO_3 и далее поступают, как описано выше. Относительная ошибка при определении 0,01% V в $TiCl_4$ составляет $\sim 1\%$. Определяемый минимум V 0,00001%. Определению мешает Cr; Ni, Ce, Al, Mo, Co, Cu, Mn и Fe не мешают. По сравнению со спектрографич. методом описанный метод имеет значительные преимущества в точности, чувствительности и быстроте выполнения. А. Немодрук

63789. Колориметрическое определение молибдена в сталях с применением экстрагирования. Жаровский Ф. Г., Гаврилова Э. Ф., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 143—146

При определении Mo в присутствии W первый отделяют от второго экстрагированием изоамиловым спиртом в виде окрашенного продукта р-ции MoO_4^{2-} с фенилгидразином и фотометрируют органич. экстракт. К 10—12 *мл* анализируемого нейтр. р-ра прибавляют 8 *мл* р-ра фенилгидразина, подкисленного серной к-той, перемешивают, нагревают 15 мин. на песчаной бане, охлаждают до комнатной т-ры и разбавляют до 50 *мл*. Отбирают 10 *мл* полученного р-ра и встряхивают в делительной воронке с 5 *мл* изоамилового спирта; экстрагирование повторяют 3—4 раза до полного извлечения окрашенного продукта. Экстракты объединяют, разбавляют изоамиловым спиртом до 25 *мл* и фотометрируют с зеленым светофильтром при толщине слоя 10 *мм*. Содержание Mo определяют по калибровочной кривой. Изучен механизм р-ции MoO_4^{2-} с фенилгидразином, установлен состав окрашенного соединения (Mo : фенилгидразин = 2 : 3) и исследованы экстрагенты ($CHCl_3$, $(C_2H_5)_2O$, этилбензоат, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты). Л. Горин

63790. Кулометрическое определение шестивалентного урана при регулируемом потенциале. Буман, Холбрук, Рейн (Coulometric determination of uranium (VI) at controlled potential. Booman Glenn L., Holbrook Wayne B., Rein James E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 219—221 (англ.)

Предложено прямое кулометрич. определение $U^{(6+)}$, основанное на колич. восстановлении $U^{(6+)}$ до $U^{(4+)}$ при регулируемом потенциале Hg-катода. В электро-

лизер вводят ртуть, 5 *мл* р-ра электролита (1 моль лимонной к-ты и 0,1 моля $Al_2(SO_4)_3$ растворяют в воде, добавляют KOH до pH 4,5 и разбавляют водой до 1 *л*) и 0,5 *мл* анализируемого р-ра, продувают азотом и в течение 20 мин. поддерживают потенциал Hg-катода равным — 0,20 *в* (относительно Ag-электрода). Затем при — 0,60 *в* 10—15 мин. проводят восстановление $U^{(6+)}$ до (U^{4+}), которое заканчивают в момент появления тока фона. В качестве электролита можно применять также 1 *M* H_2SO_4; восстановление в этом случае проводят при — 0,25 *в*. При определении 75—0,75 *мг* $U^{(6+)}$ ошибка $\leqslant 0,1\%$, при определении меньших кол-в $U^{(6+)}$ (0,0075—0,75 *мг*) ошибка достигает 2,2%. Определению U мешают Hg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и $Ce^{(4+)}$ при мол. отношении M : U, превышающем соответственно 6; 0,8; 0,5 и 0,1. А. Немодрук

63791. **Фотометрическое определение марганца. Турки, Исса, Хевейди** (Colorimetric determination of manganese. Tourky A. R., Issa I. M., Hewaidy I. F.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 151—154 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучена возможность использования для фотометрич. определения Mn (2+) окраски, возникающей при растворении свежеосажденной MnO_2 в р-ре щел. теллурата. Показано, что окраска р-ров, получающаяся при окислении Mn(2+) в 2,5 н. р-ре щелочи эквивалентным кол-вом H_2O_2 в присутствии H_2TeO_4 (4 моля H_2TeO_4 на 1 моль Mn(2+), подчиняется закону Бера в интервале конц-ий $1{,}886 \cdot 10^{-4} - 7{,}54 \cdot 10^{-4}$ *M*; практически (с ошибкой ±1%) можно определять Mn(2+) при конц-ии до $2{,}64 \cdot 10^{-3}$ *M*. А. Зозуля

63792. **Экспрессное определение железа в продуктах кобальтового производства с применением экстракции. Гиндин Л. М., Коуба Э. Ф.,** Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 150—151

При анализе кобальтовых р-ров, металлич. Co, окиси и гидроокиси кобальта Fe быстро и количественно отделяют от Co, Ni, Cu и Mn экстрагированием изоамилацетатом из солянокислого р-ра. Последующее определение Fe проводят визуальным колориметрированием или фотоколориметрированием сульфосалицилатного комплекса Fe или же титрованием комплексоном III в присутствии сульфосалициловой к-ты в качестве индикатора. Продолжительность анализа, исключая разложение пробы, 15—20 мин. Метод применим для определения Fe также в продуктах произ-ва Ni, Cu и Mn. Л. Горин

63793. **Йодометрическое определение кремния. Вейцман Р. М.,** Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 153—157

Разработан метод определения Si, основанный на восстановлении кремнемолибденовой гетерополикислоты йодидом K. Определение заканчивают визуальным колориметрированием или фотоколориметрированием р-ра выделившегося J_2 в изобутиловом спирте или же титрованием J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом в качестве индикатора. Общее кол-во $(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 7H_2O$, вводимого при получении комплекса, составляет ~ 0,3 *г* на 2 *г* SiO_2 (25 *мл*). Оптимальная кислотность р-ра — pH 1,8—2. Необходимый избыток KJ ~ 200—400-кратный. Результаты определения Si в вольфрамовом ангидриде и двуокиси Ti (фотоколориметрич. и титриметрич. варианты), а также в карбиде Si, концентратах, отходах вольфрамо-титанового произ-ва и стали (титриметрич. вариант) удовлетворительны. Л. Горин

63794. **К колориметрическому определению кремния в силуминах. Толмачев В. Н., Затучная Л. А.,** Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 152—153

Установлено, что при определении Si в силуминах молибдатным фотометрич. методом применение эйконогена (1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота) в качестве восстановителя дает более точные результаты по сравнению с применением соли Мора. Определению не мешают (при соотношении M : Si): Al^{3+} (50), Fe^{3+} (22), Ca^{2+} (110), Zn^{2+} (200), Pb^{2+} (10), Mn^{2+} (230), Cu^{2+} (20), Ti^{4+} (0,04) и Bi^{3+} (0,03). Л. Горин

63795. **Фотометрическое определение сульфатов с помощью хлоранилата бария. Бертолачини, Барни II** (Colorimetric determination of sulfate with barium chloranilate. Bertolacini R. J., Barney J. E., II), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 281—283 (англ.)

Определение основано на взаимодействии сульфатов (I) с хлоранилатом Ba (II) с образованием интенсивно окрашенного хлоранилат-иона в эквивалентном I кол-ве. Для устранения мешающего влияния ряда катионов анализируемый р-р пропускают через колонку с катионитом в H-форме. pH элюата устанавливают добавлением HCl или NH_4OH на уровне 4. К аликвотной порции р-ра (< 40 *мл*) добавляют 10 *мл* 0,05 *M* р-ра бифталата K, 50 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и разбавляют водой до 100 *мл*. Прибавляют ~ 0,3 *г* **II**, взбалтывают 10 мин., фильтруют и фотометрируют при 530 *мμ*. Содержание I определяют по калибровочной кривой. Добавление C_2H_5OH уменьшает растворимость $BaSO_4$ и II и тем самым повышает чувствительность метода. Относительная ошибка ~ 1%. Фосфаты, оксалаты, бикарбонаты, хлориды и нитраты не мешают. Метод применен для определения I в воде и для определения S в нефтепродуктах (после окисления S до I). А. Немодрук

63796. **Спектрофотометрическое определение хлоридов, бромидов и йодидов. Чапман, Шервуд** (Spectrophotometric determination of chloride, bromide, and iodide. Chapman F. W., Jr, Sherwood R. M.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 172—176 (англ.)

Спектрофотометрическое определение Cl^-, Br^- и J^- основано на их взаимодействии с $PdSO_4$ с образованием соединений, обладающих интенсивным светопоглощением в УФ-области спектра. Максимум светопоглощения для Cl^- и Br^- лежит при 230 *мμ*, а для J^- при 390 *мμ*. Для раздельного определения Cl^-, Br^- и J^- при их совместном присутствии применяют избирательное окисление: с помощью MnO_2 окисляют только J^-, а с помощью PbO_2 только J^- и Br^-. Спектрофотометрированием р-ров при 390 *мμ* (р-ция с $PdSO_4$) до и после окисления J^- (MnO_2) по разности результатов определяют содержание J^-. Спектрофотометрированием при 230 *мμ* р-ров после окисления J^- (MnO_2) и после окисления J^- и Br^- по разности (PbO_2) определяют Br^-. Cl^- определяют по разности результатов спектрофотометрирований при 230 *мμ* р-ра после окисления J^- и Br^- и глухой пробы. Метод применен для определения следовых кол-в галоидов в лигроине и катализаторах крекинга; средняя ошибка ~ 5%. А. Немодрук

63797. **О методах количественного определения хлорид-иона. Нессонова Г. Д., Турковская Д. В.,** Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 159—161

Проведено сравнительное изучение различных титриметрич. методов определения Cl^-. Отклонения, полученные при аргентометрич., меркуро- и меркуриметрич. методах, колеблются от —0,9 до +0,5% для каждого из методов. Л. Горин

63798. **Пирогидролитическое определение хлоридов в титановой губке. Галер, Портер** (Pyrohydrolytic determination of chloride in titanium sponge. Gahler A. R., Porter Galen), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 296—298 (англ.)

Метод основан на колич. извлечении хлоридов (I) из титановой губки пропусканием водяного пара при т-ре > 1000°; в полученном конденсате определяют I. Пирогидролиз производят в кварцевой или Ni-аппара-

туре. Лодочку с 1—5 *г* измельченного (4—20 меш) образца помещают в трубку аппарата, и 30 мин. пропускают водяной пар при т-ре > 1000° с такой скоростью, чтобы в 1 мин. образовалось 5—10 *мл* конденсата. К конденсату добавляют 5 *мл* конц. HNO_3, 10,0 *мл* 0,05 н. $AgNO_3$, 4 *мл* р-ра железо-аммониевых квасцов (400 *г* в 1 *л*) и титруют 0,05 н. р-ром KSCN до появления слабого кислого окрашивания. Метод позволяет определять I в широком интервале конц-ий. Описанный метод имеет преимущества перед весовым в лучшей воспроизводимости и точности результатов при малой продолжительности определения (45 мин.).
А. Немодрук

63799. **Полярографическое определение следовых количеств йодидов. Смит, Тейлор** (Polarographic determination of trace quantities of iodide. Smith Stanley W., Taylor John K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 301—303 (англ.)

Метод основан на окислении J^- до JO_3^- и последующем обратном восстановлении JO_3^- на капельном Hg-электроде. К 0,5—1 *мл* анализируемого р-ра после нейтр-ции прибавляют 1 каплю 0,01 н. HCl + 1 каплю бромной воды и нагревают на паровой бане до исчезновения окраски Br_2 (но не выпаривают досуха). С помощью шприца отбирают 1—2 *мл* р-ра, смешивают с рассчитанными кол-вами р-ров KCl, $Na_2B_4O_7$ и желатины (конц-ия в конечном объеме р-ра 0,1 *M* KCl, 0,005 н. $Na_2B_4O_7$ и 0,01% желатины), переносят р-р в ячейку и полярографируют при 0,8—1,6 *в*. Определяемый минимум 0,03 γ/*мл* J^-; продолжительность анализа ~ 1 час. Определению не мешают большие кол-ва Br^- и Cl^-; относительно большие кол-ва Cu, Pb, Cd и восстанавливающихся в-в следует отделять перед определением. При одновременном присутствии J^- и JO_3^- определяют оба иона из одной пробы полярографированием р-ра до и после окисления. А. Зозуля

63800. **Амперометрическое титрование ферроцианидов. Хагивааро** (フェロシアン鹽の電流滴定. 萩原善次), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 2, 103—105 (японск.)

63801. **Определение калия, кальция и натрия в растительном материале методом пламенной фотометрии. Мартен-Превель** (Dosages de K, Ca et Na par photométrie de flamme dans le matériel végétal. Martin-Prevel P.), Fruits, 1957, **12**, № 2, 59—65 (франц.)

Навеску золы 0,5—2 *г* растворяют в 100 *мл* 0,024 н. HCl. Для устранения влияния иона PO_4^{3-} при определении K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn и Al р-ры пропускают через ионообменные колонки. Для эталонирования готовят р-ры, сходные по составу с р-рами, пропускаемыми через колонки. Спектры фотометрируют на спектрофотометре Pinta, снабженном фотоэлементом с запирающимся слоем, гальванометром чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ *а*, жидкостными и желатиновыми фильтрами. Спектры возбуждают в ацетилено-воздушном пламени. Отмечено хорошее совпадение хим. и спектрофотометрич. определений. Продолжительность анализа 12 час. Т. Гуревич

63802. **Спектральный анализ руд с введением порошков воздухом в дуговой разряд. Русанов А. К., Хитров В. Г.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 175—184

Проба в кол-ве 0,05—0,5 *г*, истертая до 200 меш, вводится через вибрируемую воронку потоком воздуха в разрядную камеру со скоростью 2—10 *м/сек*. Воздух, направляемый сверху вниз вентилятором, отклоняет вниз пламя дуги переменного тока при горизонтально расположенных угольных или Cu-электродах. Дуговой промежуток 6—8 *мм*, его величина сильно влияет на условия возбуждения спектра. Сила тока 14—18 *а* при угольных и 8—10 *а* при Cu-электродах. Выяснено, что наиболее сильное излучение в-ва порошка имеет место в центральной области пламени, расположенной на несколько миллиметров ниже оси электродов. Распределение интенсивностей дуговых и искровых линий в облаке мало зависит от состава порошка и свойств элементов. Наиболее интенсивное излучение линий электродов и полос CN сосредоточено у концов электродов. Явлений фракционного испарения и изменения т-ры дуги в процессе экспозиции не наблюдается. Т-ра дуги зависит от величины ионизационных потенциалов элементов порошка. Сила тока очень мало влияет на относительную интенсивность линий, но увеличивание тока приводит к росту интенсивности линий, при этом рост интенсивности фона замедлен. Относительная интенсивность линий мало зависит от кол-ва вдуваемого порошка. Воспроизводимость относительных интенсивностей даже негомологичных пар линий высокая и точность анализа в 2—3 раза выше, чем при испарении в-в из канала. Чувствительность обнаружения многих элементов при описанном методе введения в-ва в разряд повышается на один порядок.
Г. Кибисов

63803. **Спектрографический маркировочный метод анализа углеродистой стали на марганец, кремний, хром и никель. Штутман М. Н., Непошеваленко М. В.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 188—191

Описан экспресс-метод анализа стали по постоянному графику в координатах ΔS, $\lg C$ с точностью, удовлетворяющей требованиям ГОСТ. Спектры возбуждают в дуге переменного тока (генератор ДГ-1) при 6 *а*, с дуговым промежутком 1,5 *мм*, вспомогательным 0,7 *мм*, при экспозиции 15 сек. и обжиге 10 сек. Верхний электрод медный, заточенный на конус, с площадкой диам. 1 *мм*. Спектры фотографируют на среднем спектрографе ИСП-22 при освещении щели без линзы; расстояние от дуги до щели 450 *мм*. Ширина щели 0,015 *мм*, пластинки спектральные, тип 1, чувствительностью 1 ед. ГОСТ'а. Особое внимание уделено точному воспроизведению условий обработки пластинок. Состав проявителя, фиксажа и прочие условия описаны ранее (Riley R. V., Spectrochim. acta, 1950, **4**, № 2, 93). Спектрограммы бракуются, если резко отличаются от средних величин абс. значения *S* всех линий или ΔS линий Fe 3153 и Fe 3200. Аналитич. линии (в Å) и интервалы конц-ий (в скобках, %): Mn 2939,3 — Fe 2926 (0,15—1,2), Si 2881,6 — Fe 2869,3 (0,01—0,5), Cr 3593,5 — Fe 3594,6; 3599,9; 3612,1 (0,01—0,3), Ni 3414,8 — Fe 3415,5 (0,01—0,3). Длительность анализа двух проб не превышает 20 мин. Проверка показала, что точность анализа по постоянному графику не ниже, чем по методу трех эталонов. Г. Кибисов

63804. **Определение редкоземельных элементов и тория в магнии на фотоэлектрическом регистрирующем спектрометре. Хьюнмондер, Хесс** (Determination of rare earth elements and thorium in magnesium with photoelectric recording spectrometer. Hunemorder E. J., Hess T. M.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 236—238 (англ.)

Определяют Ce, La, Nd, Pr и Th в Mg-сплавах на дифракционном спектрометре с фотоэлектрич. регистрацией при дисперсии 8,47 Å/*мм* в 1 порядке. Спектры возбуждают в высоковольтном искровом разряде (0,001 *μф*, 425 *μгн*, 24 500 *в*) при аналитич. промежутке 3 *мм*. Время предварительного обыскривания 5 сек., экспозиция 10 сек. Для изготовления эталонов плавят чистый Mg с известными добавками примесей и отливают стержни диам. 5 *мм*. Пробам придают такую же форму; перед анализом оба электрода затачивают на конус с углом 170°. Аналитич. линии (в Å) и определяемая конц-ия (в скобках, %): Ce 4149,9 (0,1—3,0); La 4333,8 (0,5—2,5); Nd 4109,4 (0,01—5,0);

Pr 4225,3 (0,005—0,75); Th 3221,3 (0,005—6,0). Линия сравнения Mg 5172,7 A. Градуировочные графики, построенные без учета фона в логарифмич. координатах,— криволинейны. Присутствие > 2% Zn усиливает линию Ce 4149,9 A. Определение Ce в таких сплавах проводят по отдельному графику. Ошибка, характеризующая воспроизводимость результатов, равна ~ 2%. Расхождение с данными хим. анализа до 3%.

Б. Львов

63805. **К вопросу о возможности спектрально-аналитического определения азота и кислорода в титане. Каган Н. М., Филимонов Л. Н.,** Завод. лаборатория, 1957, **23,** № 2, 185—187

Сообщается, что попытки применить методику определения N и O в титане, разработанную Н. С. Свентицким и др. (РЖХим, 1957, 1264), окончились неудачей. Высказано сомнение в возможности применения указанной методики к решению поставленной аналитич. задачи.

Г. Кибисов

63806. **Определение чистоты урана, используемого в качестве ядерного топлива. Накан, Накадзима** (原子核燃料用天然ウランの純度試験法. 中井敏夫, 中島篤之助), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6,** № 2, 110—120 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв.

63807. **Химический анализ цинкового желтого. Кубас, Альварес, Муньос** (Over de chemische analyse van zinkgeel. Cubas D. Barber, Alvarez A. Cheriguian, Munoz L. Yzu), Verfkroniek, 1957, **30,** № 2, 31—33 (гол.)

Предложен метод определения CrO_4^{2-}, Zn^{2+} и K^+ в цинковом желтом. 0,5—1 *г* пробы растворяют при нагревании в разб. HNO_3 (1 *мл* к-ты, уд. в. 1,4, разбавляют 150 *мл* воды), фильтруют и к теплому фильтрату прибавляют р-р $Hg(NO_3)_2$ до обесцвечивания жидкости над осадком. Осадок отфильтровывают через тигель G3 и высушивают до постоянного веса при 52—256°. При наличии хлоридов осадок прокаливают при 900—1000° и взвешивают в виде Cr_2O_3. Фильтрат выпаривают до 100 *мл*, прибавляют ~ 2 *г* NH_4Cl и NH_4OH до щел. р-ции, осадок отфильтровывают и к фильтрату, подкисленному до pH 4—5, прибавляют избыток 5%-ного р-ра оксихинолина в 2 н. CH_3COOH. Выпавшее комплексное соединение Zn отфильтровывают через стеклянный фильтр G 3 и высушивают до постоянного веса при 150°. Фильтрат выпаривают досуха, остаток прокаливают, добавляют несколько капель конц. H_2SO_4, прокаливают и остаток растворяют в воде. Полученный р-р фильтруют, выпаривают досуха и остаток (K_2SO_4) высушивают при 110° до постоянного веса.

Н. Туркевич

См. также: Разделение, открытие и определение металлов: Cr(6+) 63193; РЗЭ 63210; кол. разделение катионов 63226; 2-, 3-х валентные катионы 63230; Sc и РЗЭ 63261; U(4+) 63267, 63272; комплексы Hg(2+) 63274; ферроцианиды Te 63276; Fe(3+) 63282; комплексы Co 63284. Разделение, открытие и определение неметаллов: галогениды Si 63263; железо в ваннах для хромирования 64028. Определение в биологич. материале: кальций, магний 20885Бх; ртуть 20887Бх; железо 20896, 20897; медь 20896Бх; аммиак 20899Бх; фосфор 20885Бх, 20911Бх.

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

63808. **Критические замечания о фотометрическом определении органических веществ, главным образом в биологических материалах, с использованием поляризованных состояний. II. Краусс, Касперс, Кесбауэр** (Kritische Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung organischer Substanzen vermittels polarisierter Zustände insbesondere im biologischen Material. II. Krauss Walther, Caspers Horst, Käsbauer Friedrich), Z. analyt. Chem., 1957, **154,** № 5, 333—340 (нем.)

На примере р-ции Карра-Прайса для витамина A изучено донорно-акцепторное равновесие комплексообразования. Показано, что равновесное состояние между донором *D* (витамин A) и электрофильным акцептором *A* (MX_n или $R^+ MX^-_{n+1}$) может быть выражено ур-нием $D + A \rightleftarrows D^+A^-$, где D^+A^- — поляризуемый комплекс; $(D^+A^-) / (D)(A) = K_B$, $(D^+A^-)(D) = K_B\ (A)$. Конц-ия(D^+A^-)выражается измеренной величиной экстинкции *E* 1 *см* и мол.коэф. экстинкции ε при $\lambda_{макс}$: $(D^+A^-) = E_{1\,см} / \varepsilon$, $(D_a) = (E_{1\,см} / \varepsilon)\,[1 + 1 / K_B(A)]$, где (D_a) — применяемая конц-ия донора. При замене K_B константой диссоциации ($K_B = 1\ \ _D$) справедливо ур-ние $(D_a) = (E_{1\,см} / \varepsilon)\,[1 + K_D / (A)]$. При $K_D / (A_a) = \text{const}$, где (A_a) — применяемая конц-ия акцептора, это ур-ние выражается прямой. При переменном A_{am} (конц-ия акцептора при измерениях) и постоянном K_D справедливо ур-ние: $E_{1\,см,\,m} = (D_{am}) / [1 + K_D / x(A_{aE})]$, где $E_{1\,см,\,m}$ — измеренная экстинкция, $(A_m) = x(A_{aE})$, (A_{aE}) — конц-ия акцептора, применяемая при построении калибровочной кривой, а (D_{am}) — конц-ия донора, применяемая при измерениях. Погрешность измерений $(A_{am})(A_{aE}) : [(D_{aE}) - (D_{am})] / (D_{am}) = z - 1$, где $z = x[(A_{aE}) + K_D] / [x(A_{aE}) + K_D)$, где $(z - 1)\cdot 100$ — предельное отклонение результатов от истинного кол-ва донора. Отсюда вытекает, что для оценки погрешности следует вычислить $K_D(A_{am})$ и (A_{aE}) и измерить ординату кривой зависимости между $(A_{am}) / (A_{aE})$ и $[D_{aE} - D_{am}]\,D_{am}\cdot 100$ для данной точки. Предложенный метод вычисления погрешности $[(z - 1)\cdot 100]$ проверен на примере определения витамина A, и показано хорошее совпадение вычисленной и обнаруженной погрешностей. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 34752.

Т. Леви

63809. **Реакция для фотометрического определения некоторых соединений фосфора. Геауф, Эпстейн, Вильсон, Уиттен, Сасс, Бауэр, Рюггеберг** (Reaction for colorimetric estimation of some phosphorus compounds. Gehauf Bernard, Epstein Joseph, Wilson G. B., Witten Benjamin, Sass Samuel, Bauer V. E., Rueggeberg W. H. C.), Analyt. Chem., 1957, **29,** № 2, 278—281 (англ.)

Разработан чувствительный метод колич. определения некоторых фосфорорганич. соединений, основанный на ускорении в их присутствии окисления различных основных аминов (напр., бензидина) перекисями. Предложенная ранее капельная р-ция открытия фосфородиметиламиноцианида (I) и изопропилметилфосфорофторида (II) по возникновению желтой окраски при добавлении р-ра перекиси щел. металлов в присутствии окисляющегося амина, применена для колич. определения I, II, тетраэтилпирофосфата (III) и ряда других соединений. Предложена новая схема механизма р-ции: р-ция идет через образование надкислот, легко окисляющих амины, а не с выделением свободного O, как предполагалось ранее. При анализе в пробирки емк. 10 *мл* вводят 2 *мл* стандартного р-ра II, 0,5 *мл* 2,5%-ного ацетонового р-ра бензидина и 2 *мл* свежеприготовленного 0,25%-ного водн. р-ра пербората Na. Смесь хорошо перемешивают и через 20 мин. фотометрируют со светофильтром № 42,

используя в качестве р-ра сравнения р-р глухого опыта. Окраска устойчива в течение 40 мин. II гидролизуется со скоростью 0,4% в 1 час при 25°, а III — гораздо быстрее, поэтому необходимо работать в неводн. р-рителях (изопропиловый спирт, высушенный над $Mg(ClO_4)_2$). Чувствительность р-ции повышается в присутствии ацетона. При работе с другими аминами (*о*-толидин, *о*-дианизидин) максимум светопоглощения окрашенного соединения смещается в область более длинных волн (*о*-толидин 440 *мμ*, *о*-дианизидин 455 *мμ*); образующиеся комплексные соединения в этом случае также нерастворимы в воде, и их необходимо экстрагировать органич. р-рителями (ксилол). Диамины также образуют в аналогичных условиях оранжево-желтые окраски; индол окисляется до индиго, люминол дает сине-зеленую хемилюминесценцию. Соединения 3-валентного фосфора этой р-ции не дают. Соли Mn, Cu, Mo, Fe необходимо связывать в комплексное соединение (напр., гексаметафосфатом). Р. Моторкина

63810. **Определение углерода органических соединений в морском иле. Эль-Вакиль, Райли** (The determination of organic carbon in marine muds. El Wakeel S. K., Riley J. P.), I. Conseil perman. internat. explorat, mer, 1957, **22**, № 2, 180—183 (англ.)

Метод основан на окислении органич. соединений морского ила хромовой к-той (13 *г* CrO_3 и 900 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,84, доводят водой до 1 *л*) и определении избытка окислителя титрованием 0,2 н. р-ром соли Мора с индикатором Fe^{2+} — *о*-фенантролин (0,337 *г* моногидрата *о*-фенантролина в 25 *мл* 0,695%-ного р-ра $FeSO_4$). 1 *мл* 0,2 н. р-ра соли Мора соответствует 1,15 · 0,6 *мг* C. Метод применен для анализа планктона; в этом случае 1 *мл* 0,2 н. р-ра соли Мора соответствует 1,05 × 0,6 *мг* C. При содержании ~1% C колебания результатов достигают 7%. Д. Васкевич

63811. **Определение следовых количеств общего азота в нефтяных погонах. Бонд, Харриз** (Determination of trace amounts of total nitrogen in petroleum distillates. Bond G. R., Jr, Harriz C. G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 2, 177—180 (англ.)

Анализируемую пробу для выделения следовых кол-в азотистых соединений пропускают со скоростью 10—20 *мл/час* через небольшую колонку (внешний диам. 4 *мм*, длина 122 *см*) с силикагелем (100—200 меш). Колонку с адсорбированными азотистыми соединениями затем анализируют по методу Кьельдаля обычным образом. При 1—10 ч. N на 1 млн. ошибка определения составляет ±5%. При анализе образцов, содержащих пиридин, к ним перед пропусканием через колонку добавляют йод. Е. Мильвицкая

63812. **Определение примесей пропиленовых производных в окиси этилена и продуктах ее переработки. Этлис В. С., Беленькая С. Л.**, Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 163—165

Разработан метод, основанный на превращении смеси окисей (в окиси этилена всегда содержится примесь 1—2-окиси пропилена) в смесь гидринов, которую в свою очередь омылением переводят в соответствующую смесь гликолей; далее окислением смеси этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля йодной к-той получают смесь ацетальдегида с формальдегидом. После отделения формальдегида 2%-ным р-ром глицина ацетальдегид, связанный с $NaHSO_3$, определяют йодометрически (Reinke R. C., Luce E. N., Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 1946, **18**, 244). Метод проверен на искусственно составленных смесях; ошибка при использовании поправочного коэф. (1,1) составляет ±2%. Л. Горин

63813. **Анализ галоидозамещенных углеводородов методом хроматографии в паровой фазе. Поллард, Харди** (The analysis of halogenated hydrocarbons by vapour phase chromatography. Pollard F. H., Hardy C. J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 135—143 (англ.; рез. франц., нем.)

Описано разделение ряда Cl- Br- и J-замещенных метана и Cl- и Br-замещенных этилена методом распределительной хроматографии с использованием дибутилфталата, динонилфталата, глицерина и силикона в качестве стационарной фазы. Метод идентификации неизвестных соединений основан на применении диаграммы зависимости логарифма удерживающего объема от обратной величины т-ры колонки. Сравниваются методы вычисления результатов: по площади из ширины и высоты пиков, планиметрированием площади пиков и из отношения высот пиков к высоте пика стандартного в-ва (ацетон); последний метод дает наилучшие результаты. Вычислены теплоты растворения CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 в динонилфталате и силиконе, а также *транс*- и *цис*-$C_2H_2Cl_2$ в силиконе и CH_2Cl_2 в глицерине. Б. Анваер

63814. **Определение четыреххлористого углерода в воздухе. Беляков А. А.**, Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 161—162

Разработан фотометрич. метод определения CCl_4 в воздухе, основанный на р-ции CCl_4 с пиридином и анилином с образованием шиффовых оснований. Анализируемый воздух со скоростью 15 *л/час* просасывают через 2 трубки с пористой пластинкой, содержащие по 3 *мл* поглотителя (пиридин или смесь пиридин-ацетон). К 1 *мл* р-ра (содержимое каждой трубки анализируют отдельно) в пробирке с делениями прибавляют 3 *мл* реактива (смесь 100 *мл* пиридина и 28 *мл* воды), 0,1 *мл* 0,1 н. NaOH и перемешивают. Пробирки погружают на 20 мин. в водяную баню (85—87°), охлаждают, добавляют 0,4 *мл* 80%-ной или лед. CH_3COOH и 75—100 *мг* (3—4 капли) анилина, разбавляют до 5 *мл* и через 10 мин. буровато-оранжевый р-р фотометрируют при 496 *мμ* (р-ром сравнения служит р-р реактива). Определяют 1 γ/*мл* CCl_4 со средней ошибкой 4,5%. Продолжительность определения ≤40 мин. Мешают $CHCl_3$, > 30—40-кратные кол-ва дихлорэтана и хлористого метилена, а также тетранитрометан. Л. Горин

63815. **Количественное определение ацетона, бутилового и этилового спиртов при совместном присутствии. Нахманович Б. М., Прянишникова Н. А.**, Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 165—167

Разработан метод одновременного определения CH_3COCH_3 (I), C_4H_9OH (II) и C_2H_5OH (III), основанный на окислении I, II и III бихроматом K в среде H_2SO_4. III количественно окисляется в CH_3COOH в широком интервале конц-ий H_2SO_4 и продолжительности нагревания при 100°, тогда как степень окисления I и II и расхода $K_2Cr_2O_7$ возрастает с повышением конц-ии H_2SO_4, причем эта зависимость одинакова для I и II. Если обозначить величины уд. расхода $K_2Cr_2O_7$ на окисление I, II и III (в *г* $K_2Cr_2O_7$ на 1 *г* в-ва) в мягких (конц-ия H_2SO_4 30—35%, продолжительность нагревания 5 мин.) и жестких (67—69%, 15 мин.) условиях соответственно через $\alpha_м$ и $\alpha_ж$, $\beta_м$ и $\beta_ж$, $\gamma_м$ и $\gamma_ж$ ($\alpha_м = 0,36$, $\alpha_ж = 8,05$, $\beta_м = 3,52$, $\beta_ж = 11,26$, $\gamma_м = \gamma_ж = 4,25$), то расход $K_2Cr_2O_7$ (в *мл* 0,1 н. р-ра) на окисление смеси I, II и III в мягких и жестких условиях $K_м$ и $K_ж$ при содержании I, II и III в смеси (в *г/л*) соответственно А, Б и Э составляет: $K_м = \alpha_м A + \beta_м Б + \gamma_м Э$ и $K_ж = \alpha_ж A + \beta_ж Б + \gamma_ж Э$. Отсюда $Б = 0,63 (2K_ж - K_м) - A$ и $Э = 1,15\ K_м - 0,8 (Б + 0,1\ A)$, A определяют йодометрически. Проверка метода на водн. р-рах I, II и III при соотношении 6 : 3 : 1 дала хорошие результаты Л. Горин

63816. Анализ смесей гликолей методом ионообменной хроматографии. Сарджент, Риман (Analysis of mixtures of glycols by ion-exchange chromatography. Sargent Roger, Rieman III Wm.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 2, 144—148 (англ.; рез. нем., франц.)

В качестве ионообменника для разделения гликолей (Г) использована смола дауэкс I-X8, которая переводилась сначала в гидроксильную, а затем в боратную или тетраборатную форму. 2 *мл* водн. р-ра Г, содержащего ⩽ 10 *мг* каждого компонента, пропускают через колонку с указанной смолой со скоростью 0,5 *мл/мин*. Элюируют 0,925 *M* р-ром $NaBO_2$ в 0,0004 ± ± 0,0002 *M* NaOH или 0,020 *M* р-ром буры (0,5 *мл/мин*) после предварительного промывания колонки тем же элюентом. При элюировании р-ром $NaBO_2$ 1-я (100 *мл*) и 3-я (60 *мл*) фракции элюата не содержат Г, 2-я фракция (60 *мл*) содержит диэтиленгликоль, 4-я (60 *мл*) — этиленгликоль, 5-я (70 *мл*) — смесь 1,2-пропиленгликоля и глицерина, 6-я (95 *мл*) — мезоизомер 2,3-бутиленгликоля и 7-я (95 *мл*) — *dl*-изомер 2,3-бутиленгликоля. При элюировании р-ром буры в 1-ю фракцию элюата (125 *мл*) переходит смесь различных Г. 3-я (55 *мл*) и 5-я (35 *мл*) фракции не содержат Г, во 2-ю (75 *мл*) и 4-ю (95 *мл*) фракции переходят глицерин и *dl*-изомер 2,3-бутиленгликоля. Выделенные Г окисляют ранее описанным методом (РЖХим, 1957, 15903) и фотометрируют при 610 *мμ*.

Н. Полянский

63817. Хроматографическое разделение глицеридов. Гупта, Ийенгар, Чакрабарти (Chromatographic separation of glycerides. Gupta D. K., Iyengar B. T. R., Chakrabarty M. M.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 7, 400—401 (англ.)

Хроматографическое разделение глицеридов, входящих в состав масла семян индийского мака, выполнено на колонке высотой 50 *см* и диам. 3,5 *см*, заполненной 345 *г* силикагеля. Пробу для хроматографич. разделения готовят экстрагированием семян петр. эфиром (I) с т. кип. 40—60° и последующей нейтр-цией экстракта щелочью. В качестве элюентов применяют I с добавкой 1, 2, 25 или 50% диэтилового эфира и чистый диэтиловый эфир; скорость элюирования 125 *мл/час*. Анализируемая смесь разделена на различные фракции с различными значениями йодного числа. Судя по величине йодного числа одной из фракций (160—169°), метод можно применить для выделения чистого трилинолеина.

Н. Полянский

63818. Применение метода адсорбционной хроматографии при анализе смоляных и оксисмоляных кислот. Пентегова В. А., Лисина А. И., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 1, 65—69

Разделение смесей производят на колонке, заполненной активированным углем БУ (I), силикагелем (II) или увлажненной (6%) Al_2O_3 (III). В колонку вводят р-р 0,1 *г* анализируемой смеси в 2—3 *мл* р-рителя, а затем элюируют тем же р-рителем 1-ю к-ту. Определяют с помощью щел. р-ра фенолфталеина конец элюирования 1-й к-ты и приступают к извлечению 2-й к-ты, пользуясь для этого другим р-рителем. 1-ю к-ту (по данным анализа — смоляная к-та $C_{20}H_{30}O_2$), на долю которой приходится ∼90% от общего содержания к-т в смеси, элюируют при применении I смесью $CHCl_3$ с бутанолом (9 : 1), при применении II — бензолом. Для элюирования 2-й к-ты (по данным анализа — $C_{20}H_{30}O_4$) применяют бензол с добавкой C_2H_5OH. От смоляных к-т отделяются окисленные продукты, которые нерастворимы в петр. эфире, и имеют уд. вращение плоскости поляризации от +37,4 до +43,7° и т. пл. > 200°. При обработке этиловым спиртом или ацетоном они разделяются на растворимую и нерастворимую фракции. Основной составной частью 1-й фракции является диоксисмоляная к-та, $C_{20}H_{30}O_4$. 2-я фракция нерастворима также в диэтиловом эфире, пиридине, $CHCl_3$, но хорошо растворима в смеси CH_3OH с бензолом (1 : 1) и несколько труднее — в смеси C_2H_5OH с бензолом, уд. вращение плоскости поляризации 2-й фракции (в последнем р-рителе) от +36,8 до +47,0°. Основным компонентом не растворимой в ацетоне или C_2H_5OH фракции является оптически активная трехосновная к-та, по составу приближающаяся к $C_{70}H_{123}O_7$. Примесью к ней является продукт с большим мол. весом и низким кислотным числом.

Н. Полянский

63819. Цератно-хроматная оксидиметрия. Часть I. Окисление углеводов. Шарма (Cerate-chromate oxidimetry. Part I. Oxidation of carbohydrates. Sharma N. N.), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 5, 340—344 (англ.)

Отмеренный объем титрованного р-ра одного из сахаров (глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза и ксилоза) смешивают с известным избытком р-ра $Ce(SO_4)_2$, и смесь кипятят с обратным холодильником (при этом сахар окисляется до HCOOH), прибавляют конц. H_2SO_4 и 2—3 капли 1%-ного р-ра $KCr(SO_4)_2$ и продолжают кипячение (при этом происходит полное окисление сахара до CO_2 и H_2O). Избыток окислителя оттитровывают 0,1 н. р-ром соли Мора в присутствии N-фенилантраниловой к-ты.

В. Сазанова

63820. Кислотные индикаторы как чувствительные реактивы на алкалоиды. Томис, Котионис (Les indicateurs acides comme réactifs sensibles des alcaloïdes. Thomis G. N., Kotionis A. Z.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 3, 201—206 (франц.; рез. англ., нем.)

При взаимодействии органич. оснований с рядом кислотных индикаторов образуются окрашенные соединения, экстрагируемые хлороформом. Р-р алкалоида ($1 \cdot 10^{-2}$ *M*) разбавляли (в отношении 1 : 10) буферными р-рами с рН 3,6, ∼ 4,0; 4,2; 4,2; 5,4; 6,0; 7,5 и 9,0 соответственно при употреблении тимолового синего (I), бромфенолового синего (II), бромкрезолового пурпурного (III), Na-соли ализаринсульфокислоты (IV), бромкрезолового зеленого (V), тропеолина ОО (VI) бромтимолового синего (VII) и ализарина GG (VIII). К 4 *мл* полученного р-ра добавляли 0,05 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра индикатора и встряхивали с 1 *мл* $CHCl_3$. Приведена чувствительность р-ции для ряда алкалоидов. При использовании указанных индикаторов установлено, что чувствительность р-ции снижается при проведении р-ции в среде с более высоким рН, чем рН щел. перехода индикатора, и повышается (в случае растворимых в воде оснований) при снижении рН. Установлено, что **VI** является наиболее чувствительным реактивом для эметина, **IV** — для эметина и стрихнина, **II** — для кодеина, **V** — для стрихнина, **III** — для эметина, **VII** — для атропина и стрихнина, **I** — для эметина и **VIII** — для спартеина.

Т. Леви

63821. Проверка чистоты алкалоидов при помощи хроматографии на бумаге. Сообщение 1. Алкалоиды ***Solanaceae*****. Бюхи, Шумахер** (Die Reinheitsprüfung der Alkaloide mit Hilfe der Papierchromatographie. 1. Mitt. Solanaceen — Alkaloide. Büchi J., Schumacher H.), Pharmac. acta helv., 1957, **32**, № 2, 75—88 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Описано 3 хроматографич. способа разделения на бумаге (ватман № 1) алкалоидов (А) *Solanaceae*. 1. В качестве подвижной фазы употребляют смесь *изо*-C_4H_9OH-толуол (50 : 50), насыщенную водой (∼ 10%). А употребляют в форме солей или свободных оснований и наносят на бумагу в виде р-ров соответственно в CH_3OH или $CHCl_3$. Хроматографируют в восходящем потоке при 19—21°. Оптим. разделение

достигнуто при забуферивании бумаги до pH 6,6. Разделены тропин (I), гоматропин (II), скополамин (III) и апоатропин (IV); *d*-(V) и *l*-гиосциамин (VI) не разделены. 2. В качестве подвижной фазы употребляют боратный буферный р-р с pH 6,6. Бумагу предварительно пропитывают смесью изопропиловый эфир-толуол (95 : 5) и подсушивают 10 мин. на воздухе. Осуществлено разделение V и VI и гиосциамина (VII) и атропина (VIII). 3. В качестве подвижной фазы употребляют смесь *изо*-C_4H_9OH-толуол (50 : 50), насыщенную водой (~10%). Бумагу предварительно обрабатывают буферным р-ром с pH 5,8. A в форме свободных оснований растворяют в CH_3OH, содержащем незначительный избыток ди-(*n*-толуил)-*l*-винной к-ты. Осуществлено разделение V и VI (VIII), IV, II и I. При всех способах наилучшим агентом опрыскивания является реактив Драгендорфа; обнаруживают 5 γ VIII, VII, III и IV и 3 γ I. Т. Леви

63822. Йодхлорометрический метод количественного определения риванола. Супрун П. П., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 2, 49—50

0,05—0,1 *г* риванола помещают в мерную колбу емк. 100 *мл*, растворяют в 10—15 *мл* теплой воды, прибавляют 25 *мл* 0,1 н. р-ра хлористого йода (смесь 3,5 *г* KJO_3 + 5,5 *г* KJ + 40 *мл* 37%-ной HCl взбалтывают до растворения J_2, прибавляют 15 *мл* $CHCl_3$ и 1%-ный р-р KJO_3 до обесцвечивания $CHCl_3$-слоя; после отстаивания водн. слой сливают и разбавляют водой до 1 *л*). К анализируемому р-ру прибавляют 50—60 *мл* горячей воды и взбалтывают. Через 15—20 мин. колбу с содержимым охлаждают, разбавляют р-р водой до метки и фильтруют; первые порции фильтрата отбрасывают. К 50 *мл* фильтрата прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом в качестве индикатора. Метод быстр и точен. Ф. Линкова

63823. Открытие и определение газов, парализующих нервную систему, с использованием флуоресцентной реакции. Геауф, Голденсон (Detection and estimation of nerve gases by fluorescence reaction. Gehauf Bernard, Goldenson Jerome), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 276—278 (англ.)

Метод основан на образовании сильно флуоресцирующего индоксила при взаимодействии газов, парализующих нервную систему, (напр., зарина (I)), с индолом и перборатом Na. При колич. определении I к 1 *мл* р-ра индола (10 *мг* на 1 *мл* ацетона) добавляют 2 *мл* р-ра пербората Na (2,5 *мг* на 1 *мл* воды), 3 *мл* воды и 1 *мл* р-ра I (10,7 γ на 1 *мл* безводн. *изо*-C_3H_7OH); показания флуориметра (460—490 *mμ*) снимают через 56 сек.; при добавлении 6 *мл* воды вместо 3 *мл* показания можно снимать через 25 сек. Метод применим для определения ≥ 0,05 γ I в 1 *мл* р-ра. Для стабилизации флуоресценции добавляют глицерин. Для поглощения I из воздуха используют силикагель. Метод применим также для определения зомана и табуна; декстроза и спирты не мешают, присутствие большого кол-ва CO_3^{2-} меняет цвет флуоресценции. Т. Леви

63824. Определение следов окиси углерода в газообразных углеводородах. Нелсон, Граймс, Смит, Хейнрик (Determination of trace amounts of carbon monoxide in gaseous hydrocarbons. Nelson Kurt H., Grimes M. D., Smith D. E., Heinrich B. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 180—183 (англ.)

Определение CO в насыщ. и ненасыщ. газообразных углеводородах основано на р-ции CO с нагретой J_2O_5 с образованием J_2 и CO_2; выделяющийся J_2 собирают в р-ре KJ и спектрофотометрируют при 289 *mμ* (р-ром сравнения служит р-р KJ). Присутствующие углеводороды также реагируют с J_2O_5, поэтому их предварительно удаляют низкотемпературной фракционной перегонкой. В качестве инертной фракции для концентрирования CO используют CH_4, который не реагирует с J_2O_5. При 0—100 ч. CO на 1 млн. погрешность определения 1—2 ч. CO на 1 млн. Продолжительность анализа 2,5 часа. М. Пасманик

63825. Определение воды в метилмеркаптане и этилмеркаптане. Мацуяма (Determination of water in methanethiol and ethanethiol. Matsuyama George), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 196—198 (англ.)

Изучен титриметрич. метод Фишера для определения воды в этилмеркаптане (I). Показано, что мешающее влияние меркаптанов при этом методе применением изооктена полностью не исключается. Для определения воды в метилмеркаптане (II) и I разработан турбидиметрич. метод, основанный на зависимости растворимости воды в указанных меркаптанах от т-ры. Согласно ур-нию Гиббса — Гельмгольца логарифм конц-ии воды в жидких I и II прямо пропорционален величине, обратной абс. т-ре, при которой р-р начинает мутнеть. Стандартные р-ры воды в жидких I и II для построения калибровочной кривой получали смешением в ампулах из боросиликатного стекла высушенных I и II с известными кол-вами воды. I и II сушили силикагелем или путем охлаждения в бане из сухого льда и ацетона и последующего фильтрования. Ампулы доводили до комнатной т-ры, встряхивали, а затем медленно охлаждали и отмечали т-ру появления мути. Точность определения т-ры ±3°, что эквивалентно 0,02% воды при конц-ии 0,2 вес.%. Метод быстр и прост; ошибки могут быть при наличии в меркаптанах примесей. М. Пасманик

63826. Мокрое озоление при анализе сельскохозяйственных продуктов. Шаррер, Мунк (Zur Methodik der nassen Veraschung in der agrikulturchemischen Analyse. Scharrer K., Munk H.), Agrochimica, 1956, 1, № 1, 44—45 (нем.; рез. франц., англ., исп., итал.)

Для получения более точных результатов при анализе сельскохозяйственных продуктов рекомендуется применять метод мокрого озоления. При анализе органич. в-в, стойких к окислению, для озоления целесообразно применять $HClO_4$. Вместо $HClO_4$ можно употреблять также 2-кратное кол-во $NaClO_4$ (в виде конц. р-ра); в этом случае следы тяжелых металлов отделяют в форме дитизонатов. При навеске воздушно-сухого в-ва 1—5 *г* употребляют 5 *мл* $HClO_4$, 2—5 *мл* H_2SO_4; при ≤ 2 *г* в-ва добавляют 15 *мл* HNO_3 и на каждый следующий грамм по 7 *мл* HNO_3. При определении S и необходимости ее окисления до SO_4^{2-} рекомендуется употреблять для полного окисления 1 *г* воздушно-сухого в-ва 40 *мл* HNO_3 + 5 мл $HClO_4$. Обсуждены причины погрешностей при сухом и мокром озолении. Последний способ отличается меньшими погрешностями, так как улетучивания солей при озолении не происходит (максим. т-ра озоления 338°), сорбция катионов на нерастворимом остатке SiO_2, угля и других осадках исключается, процесс озоления происходит быстрее и полнее. Т. Леви

63827. Градиентно-элюционный анализ горького вещества хмеля. Спетсиг, Стенингер (Gradient elution analysis of hop bitter substances. Spetsig L. O., Steninger Maj), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 198—199 (англ.)

Для разделения гумулонов (Г) и лупулонов (Л) предложен метод градиентного элюирования смесью H_2O-CH_3OH. При изменении конц-ии CH_3OH в пределах 55—90% осуществлено удовлетворительное разделение Г и Л (анализ элюата производили спектрофотометрич. методом при 325 *mμ*), но разделить Л и адлупулон не удалось. Для разделения Г и Л в экстрактах хмеля (экстрагент — CCl_4) применяли

элюент, в котором конц-ия CH_3OH менялась в пределах от 0 до $\geqslant 85\%$. Элюат подавали в 5-*мм* кювету спектрофотометра и измеряли оптич. плотность при 280 или 325 *мμ*. Т. Леви

63828. **Экстракция пороха на основе нитрогуанидина при помощи азеотропной смеси пентан-хлористый метилен. Уотс, Сталкап** (Extraction of nitroguanidine propellants with pentane-methylene chloride azeotrope. Watts James O., Stalcup Harry), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 253—254 (англ.)

Для экстракции пороха на основе нитрогуанидина (I) вместо хлористого метилена (II), вызывающего существенные потери I, предложено пользоваться азеотропной смесью (АС) пентан (III)-II (2 : 1); при употреблении АС потери I при экстракции становятся минимальными, и обеспечивается быстрое извлечение нитроглицерина и стабилизатора. Навеску 1 *г* сушат при 105°, вводят в гильзе с пористым стеклянным дном в аппарат Сокслета и экстрагируют 4 часа на паровой бане при помощи АС; затем гильзу извлекают, сушат при 105°, охлаждают 1 час в эксикаторе и взвешивают. Присутствие воды в АС (2,5 *г* H_2O на 50 *мл* III и 2,5 *г* H_2O на 50 *мл* II) не влияет на результаты экстракции. Результаты определения нитроглицерина и централита описанным способом, полученные после растворения остатка в CH_3COOH, практически совпадают с результатами, полученными при непосредственной экстракции 65%-ной CH_3COOH. Т. Леви

63829. **Определение малых количеств примесей в тетрахлорэтилене методом инфракрасной спектроскопии. Танака** (赤外線吸收スペクトルによるテトラクロロエチレン中微量不純物の定量. 田中誠之), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 2, 101—103 (японск.)

См. также: Опред. основн. групп в ионообм. смолах 63229. Анализ производных углеводородов, дикетоны 63211. Метиленовая синяя 63212. Анализ природных соедин., цистеин и цистин 60992. Определение в биологич. материале: аминокислот 20857Бх, 20860Бх, 20861Бх; дизоксирибонукл. к-ты 20858Бх; алкиламинов 20882Бх. Нингидриновая р-ция на оксипролин и пролин 20859Бх.

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

63830. **Универсальные торзионные весы для химических лабораторий. Сабо, Кирай** (Sokoldalúan használható torziós mérleg a kémiai laboratórium számára. Szabó Zoltán, Király Dezső), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 5, 175—176 (венг.; рез. нем.)

Кратко описаны торзионные весы для определения плотностей газов, адсорбции, для термогравиметрич. измерений и для изучения кинетики адсорбции и хим. р-ций, протекающих с изменением магнитной восприимчивости. В. Анохин

63831. **Простая переделка аналитических весов для автоматической записи изменений веса. Кемпбелл, Гордон** (Simple conversion for automatically recording weight changes with an analytical balance. Campbell Clement, Gordon Saul), Analyt. Chem., 1957, 29, № 2, 298—301 (англ.)

В качестве преобразователя перемещения коромысла применены линейный дифференциальный трансформатор и демодулятор, посылающие на вход самописца сигнал, величина которого пропорциональна смещению сердечника трансформатора от электрич. центра симметрии. Сердечник трансформатора связан с подвешенным к одному из плеч весов стержнем, который частично погружен в жидкость. Тогда изменение веса образца на другом плече весов $W = \pi r^2 hd$, где r — радиус стержня, h — вертикальное смещение стержня, d — плотность жидкости. Подбирая соответствующим образом r и d, можно получать линейно записываемый весовой диапазон от нескольких миллиграммов до нескольких граммов. Точность, воспроизводимость и стабильность весов в диапазоне 400 *мг* лежат в пределах 0,25%. Л. Абрамович

63832. **Разрешение спектральных линий неравной интенсивности. Чатурведи, Содха** (Resolution of spectral lines of unequal intensity. Chaturvedi K. C., Sodha M. S.), Ann. and Mag. Natur. History, 1956, 9, № 103, 491—500 (англ.)

Рассмотрено два случая зависимости разрешающей способности от отношения интенсивностей разрешаемых линий, регистрирующего прибора и степени желаемого разрешения: 1) инструментальная ширина пренебрежимо мала и распределение интенсивности в контуре линии определяется эффектом Допплера; 2) допплеровская ширина пренебрежимо мала по сравнению с инструментальной шириной. В. Лыгин

63833. **Дополнительная регистрирующая система для спектрофотометра Перкина — Эльмера, модель 21. Олсен, Джонсон, Пирсон** (Auxiliary recording system for the Perkin — Elmer model 21 spectrophotometer. Olsen Allen L., Johnson Donald J., Pierson Raymond H.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 5, 354—358 (англ.)

Описана конструкция дополнительной регистрирующей системы, позволяющей получать, кроме основного, копию спектра размером 22,5 × 27,5 *см*. Двойная запись спектра не вызывает потери чувствительности или воспроизводимости основного прибора. В. Лыгин

63834. **Новый способ количественной оценки ультрафиолетовых абсорбционных снимков. Балинт** (Ultraibolya abszorpciós felvételek kvantitatív kiértékelésének új módszere. Bálint Tibor), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 1, 3—6 (венг.; рез. нем.)

Предлагаемый метод заключается в следующем: если необходимо сделать определение на длине волны λ_1, то находят поблизости такую длину λ_2, на которой исследуемое в-во не поглощает. Фотометром определяют интенсивности поглощения р-рителя и р-ра при λ_1 (S_{λ_1}' и S_{λ_1}'') и при λ_2 (S_{λ_2}' и S_{λ_2}''). Если λ_1 и λ_2 находятся на линейной части кривой поглощения, то применимо ур-ние: $\Delta S_{\lambda_2}^0 = (S_{\lambda_2}'' - S_{\lambda_1}'') - (S_{\lambda_2}' - S_{\lambda_1}')$ (1), где $\Delta S_{\lambda_1}^0$ — разность в почернениях. Ур-ние (1) выведено математически в предположении, что с изменением интенсивности осветителя спектральное распределение интенсивности не меняется и что $\gamma_{\lambda_1} = \gamma_{\lambda_2}$, где γ — так называемая градация. Это последнее условие соблюдается в интервале 240—320 *мμ*, который как раз важен для моно- и дициклич. ароматич. соединений. Поправку ($S_{\lambda_2}' - S_{\lambda_1}'$) определяют на данной пластинке только

один раз. Метод может применяться при совместном определении двух и более в-в, а также при снятии кривой поглощения. Приведен результат анализа трех крезолов. И. Криштофори

63835. **Метод определения оптических поперечных сечений. Хиннов** (A method of determining optical cross sections. Hinnov Einar), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 2, 151—155 (англ.)

Описан метод определения оптич. поперечного сечения из эксперим. данных интенсивность — плотность. Этот метод использует аналитич. выражения для асимптот теоретич. кривых интенсивность — плотность при очень низких и очень высоких плотностях излучающих атомов. Для определения оптич. поперечного сечения необходимы измерения лишь относительной интенсивности. Построены графики интенсивность — плотность для линии Na 5890 A из фотоэлектрич. измерений полной интенсивности линий, излучаемой пламенем ацетилено-воздушной горелки. Найдено, что оптич. поперечное сечение для Na, соответствующее этой линии, равно 64 A^2. Рассмотрен вопрос о возможности использования этого метода для определения степени диссоциации солей металлов в пламени. С. Котляр

63836. **Удобный способ калибровки призменного ИК-спектрометра. Бетке** (Convenient calibration curve for prism infrared spectrometers. Bethke George W.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 7, 560 (англ.)

Зависимость частоты ν от поворота барабана длин волн T может быть представлена приближенной ф-лой: $\nu = B - A \lg (C - T)$ (1). Параметры A и C определяют, выбирая три эквидистантные (в шкале частот) калибровочные точки. Затем строят график $B = f(T)$. Ф-ла (1) неудобна для калибровки призм из NaCl (выше 2000 $см^{-1}$), CaF_2, LiF и кварца, так как B сильно меняется в этих случаях. Однако для призм из NaCl (в области 2000—650 $см^{-1}$) и KBr (720—400 $см^{-1}$) изменение B составляет соответственно 60 и 8 $см^{-1}$. Ф-ла (1) позволяет быстро переходить к шкале, приблизительно линейной по частотам, если применять полулогарифмич. координаты и откладывать по оси абсцисс непосредственно величину T. Р. Васильев

63837. **Интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. III. Спектрометр с фотоэлектрической регистрацией для измерения интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. Лонг, Милнер, Томас** (Intensities in Raman spectra. III. A photoelectric recording Raman spectrometer for intensity measurements. Long D. A., Milner D. C., Thomas A. G.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1209, 186—196 (англ.)

Описана установка для фотоэлектрич. регистрации спектров комб. расс., построенная на базе спектрографа Хильгера, модель E-612. Приведены образцы записи измерений спектров рассеяния CCl_4, CBr_4 и $CHCl_3$. Часть II см. РЖХим, 1956, 49866. В. Алексанян

63838. **Составные пластинки в четверть и в полволны. Чайлдс** (Composite quarter- and half-wave plates. Childs W. H. J.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 298—301 (англ.)

Приведены основные ф-лы для расчета и таблица, облегчающая построение пластинок с произвольной разностью фаз, составленных из двух и более листов целлофана. Описаны методы испытания целлофановых листов, положения в них осей и разности фаз, а также указаны свойства, процесс изготовления и приемы проверки изготовленных пластин. С. Брянцев

63839. **Учет искажений рентгеновских спектров, внесенных аппаратурой. Блохин М. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **107**, № 2, 229—232

В развитие предыдущей работы (РЖХим, 1957, 47035) автор предлагает для выяснения характера искажений, вносимых аппаратурой, снимать стандартную линию, истинная дисперсионная форма и ширина которой известны по данным измерений с двойным кристаллоспектрометром. Приведены математич. выражения, определяющие с помощью тригонометрич. рядов истинную форму линии, эксперим. искаженную форму и функцию искажения. Показано, как из данных эксперимента могут быть определены коэф., входящие в ряды, и как можно перейти к истинной форме линии по данным эксперимента, когда искажения, вносимые аппаратурой, заранее определены и таким образом заданы коэф. ряда. Найденная путем восстановления форма линии тем точнее, чем выше разрешающая сила аппаратуры. М. Уманский

63840. **Камера, регистрирующая отражения от плоскостей зоны, для изучения несовершенств кристаллов методом Шульца. Вэй** (Zone reflection camera for studying crystal imperfections by the Schulz technique. Wei C. T.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 6, 397—399 (англ.)

Изготовлена цилиндрич. камера (ЦК), позволяющая менять ориентировку кристалла и проводить индицирование отражений с большими индексами при исследовании несовершенств кристаллов. Кристалл укрепляется на гониометрич. головке (ГГ), точка пересечения осей вращения которой находится на оси $Y—Y$ ЦК. Одна из граней кристалла (ориентация граней определяется по методу Лауэ) устанавливается так, чтобы на ней лежали ось вращения $X—X$ ЦК и ось $Y—Y$. Посредством ГГ приводят важную зону (ВЗ) плоскостей в совпадение с $Y—Y$ и одну из плоскостей с малыми индексами этой зоны в положение, параллельное как $X—X$, так и $Y—Y$. Пучок рентгеновских лучей в плоскости $Y—Z$ от острофокусной трубки (Ehrenberg W., Spear W. E., Proc. Phys. Soc. (London), 1951, **B61**, 67), направляется на кристалл в точку пересечения осей $X Y Z$. Угол падения пучка по отношению к плоскости $X—Y$ можно изменять поворотом камеры около оси $X—X$ на угол 20—45°. Отражения от плоскостей ВЗ лежат на конусе с углом при вершине 2ϑ, а ось от ВЗ на оси конуса. Расстояние S между двумя отражениями на пленке связано с углом φ между соответствующими плоскостями соотношением $\varphi = S/2r$, где r — радиус ЦК. Рассмотрены способы повышения контраста рефлексов. Приведен снимок ВЗ [0001] кристалла Zn. А. Бабад-Захряпин

63841. **Расстояние между полосами в интерференционном микроскопе. Гейтс** (Fringe spacing in interference microscopes. Gates J. W.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 12, 507 (англ.)

Приведены ф-лы для расчета величин расстояний между полосами в интерференционном микроскопе при различных значениях апертуры. В. Лыгин

63842. **Новейшие достижения в области ультрафиолетовой микроскопии. Ховнанян, Холт** (Recent developments in color translating ultraviolet microscopy. Hovnanian H. Philip, Holt Roland B.), IRE Trans. Med. Electronics, 1956, **5**, July, 3—12 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. А. Сарахов

63843. **Испарение металлов в вакууме при известной температуре. Нахман, Онческу** (Evaporarea metalelor în vid la temperatură cunoscută. Nachman M., Oncescu M.), Studii şi cercetări fiz., 1955, 6, № 2, 376—382 (рум.)

Обсуждены методы определения толщины металлич. пленки, образующейся при конденсации паров металла на охлаждаемой поверхности экрана. Предложен кинетич. метод, позволяющий определять толщину

пленки в любой момент процесса пленкообразования и регулировать его скорость. Метод основан на измерении т-ры T (испарителя) и вычислении скорости роста толщины пленки по ф-ле $\xi = 1{,}8 \cdot 10^{-2}\eta \cdot \sqrt{M/T} \cdot P \cdot a/d^2\rho$, где η — коэф. аккомодации, P — давление, a — площадь экрана, d — расстояние между источником и экраном, ρ — плотность осаждаемого металла, M — его мол. вес. Описаны техника приготовления испарителя с отверстиями в стенках и монтаж в нем термопары. Г. Левина

63844. Прибор для вакуумного покрытия. Куккоу (Vacuum deposition apparatus. Cuckow F. W.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 1, 36 (англ.)

Описано приспособление, обеспечивающее возможность непрерывного визуального наблюдения за работой испарителя в приборе для покрытия в вакууме. Устройство состоит из двух стеклянных пластинок, одна из которых защищает наблюдательное окошко от попадания распыляемого металла, а другая является зеркалом, в котором виден испаритель. Л. Абрамович

63845. Испытания на натекание герметичной аппаратуры. Хеттингер, Холшер (Leakage tests for sealed instruments. Hettinger F. C., Hoelscher H. E.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2437—2439 (англ.)

Описан новый метод отыскания и определения величины течи, состоящий в нанесении, на испытуемую поверхность тонкой пленки р-ра агар-агара (в вес. частях агар-агара 1,0, дистил. воды 40,0, безводн. углекислого натрия 0,10 и фенолфталеина 0,15) и в заполнении внутренней полости CO_2 при давл. ~ 1 *ати*. Под действием CO_2 в месте расположения неплотности пленка, имеющая первоначально красный цвет, белеет, причем площадь побеления прямопропорциональна величине течи. С помощью предложенного метода удается обнаружить неплотности, имеющие скорость натекания ⩽30 *см³/час* (большие течи вызывают разрыв пленки). Л. Абрамович

63846. Автоматический изоляционный вакуумный клапан. Франкс (An automatic vacuum isolation valve. Franks A.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 3, 122 (англ.)

Простой вакуумный клапан предназначен для автоматич. впуска воздуха в форвакуумный насос и изоляции вакуумной системы от атмосферы после остановки насоса. Клапан приводится в действие атмосферным воздухом. Возврат в исходное положение при возобновлении работы форвакуумного насоса осуществляется под действием силы тяжести. Л. Абрамович

63847. Лаборатория для изучения химического действия γ-лучей. Блэк, Кунц, Кларк (A laboratory for studying the chemical effects of gamma rays. Black J. F., Kunc J. F. Jr, Clark G. B.), Internat J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **1**, № 4, 256—269 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Описана лаборатория в Научно-исследовательском центре Эссо, в Линдене, Нью-Джерси, для изучения влияния γ-лучей на хим. р-ции, имеющие интерес для нефтяной пром-сти. Источник γ-лучей — Co^{60} в виде трубы, активностью 3128 *кюри*. Мощность дозы в центре трубы достигает 1 250 000 рентген/час. Л. Бугаенко

63848. Хронограф для регистрации переменных скоростей счета. Кущер, Михайлович (A chronograph for fecording variable counting rates. Kuščer I., Mihailović M. V.), Repts «J. Stefan» Inst., 1955, **2**, 51—52 (англ.)

Описано устройство для регистрации быстро меняющихся скоростей счета, используемое при исследовании изотопов с малым временем жизни. Устройство содержит несколько барабанов, вращающихся с различными скоростями, к которым электромагнитными прижимами в любом порядке может прижиматься протягиваемая бумажная лента. С помощью стальных игл на ленту наносятся сигнальные штрихи, соответствующие продолжительности серии с определенным числом импульсов (напр., 100 импульсов), и метки времени. Протяженность сигнальных штрихов обратно пропорциональна скорости счета. В. Дианов-Клоков

63849. Упрощенный метод построения калибровочных кривых эмульсии. Уилер (Simplified method for construction of emulsion calibration curves. Wheeler G. V.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 1, 11 (англ.)

63850. Эффективный прибор для определения растворимости. Аравамудан, Кришнасвами (An efficient solubility apparatus. Aravamudan G., Krishnaswami K. R.), Current Sci., 1956, **25**, № 9, 287 (англ.)

Прибор состоит из двух широкогорлых склянок, горлышки которых соединены между собой резиновой пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых проходит суженная на конце трубка с фильтром из стеклянной ваты, а через другое толстостенный капилляр для прохода воздуха при фильтровании. Склянки помещаются в водяной рубашке и могут вращаться в термостате вокруг горизонтальной оси. В одну из склянок помещают р-ритель и избыток растворяемого в-ва, другая — пустая. По достижении равновесия сосуды перевертывают, и насыщ. р-р фильтруют через стеклянную вату при той же т-ре, при которой происходило насыщение. Б. Анваер

63851. Точное манометрическое определение скоростей реакций. Де-Тар (The precise manometric determination of rate data. DeTar DeLos F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3911—3915 (англ.)

Манометрический прибор для изучения скорости выделения газа (Dixon M. Manometric Methods. 3rd ed. New York, Cambridge Univ. Press, 1951) усовершенствован с целью точного измерения скоростей р-ций, в частности разложения диазосоединений. Для ускорения достижения равновесия применено приспособление для встряхивания и магнитного перемешивания. Образец помещают в пластмассовое ведерко с платиновой дужкой, падающее в колбу после начала встряхивания. При т-рах > 50° применяют обратный холодильник с вакуумной рубашкой для устранения попадания водяных паров в манометр. Манометр заливают *n*-ксилолом, окрашенным азобензолом. Для удобства наблюдений применяют звуковые сигналы. Обсуждаются методы расчета, рассмотрены численные характеристики прибора и дан анализ возможных ошибок. Стандартная ошибка 0,15 *мм*. Б. Анваер

63852. Новый сосуд для полярографии со струйчатым ртутным электродом. Дьёрбиро, Поош (Új típusú polarografáló cella áramló higany elektróddal. Győrbiró Károly, Poós László), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 2, 64—66 (венг.; рез. нем.)

Предлагается кольцеобразная форма сосуда для ртутного струйчатого электрода, обеспечивающая постоянство площади соприкосновения р-ра с Hg. Сосуд пригоден как для обычной, так и для осциллографич. полярографии. В. Анохин

63853. Новый способ получения производных полярограмм. Паулик, Прост (Új módszer polarogramok deriválására. Paulik Jenő, Proszt János), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 7, 220—223 (венг.; рез. нем.)

Поляризующий ток проходит через первичную обмотку трансформатора; ток, индуцированный во вторичной обмотке, соответствует производной от кривой первичного тока. При таком способе устраняется опасность смещения абсциссы максимума производной, что иногда наблюдается при конденсаторном методе снятия производных. В. Анохин

63854. Использование капельного ртутного электрода с широким отверстием и цинкового электрода сравнения для непрерывной полярографии. Бригс, Дейвис, Дайк, Ноулс (Use of wide-bore dropping-mercury electrode and zinc reference electrode for continuous polarography. Briggs R., Davies F. S., Dyke G. V., Knowles G.), Chemistry and Industry, 1957, № 8, 223—224 (англ.)

Для непрерывного контроля содержания O_2 в сточных водах, содержащих колл. частицы, предложены: 1) капельный Hg-электрод с широким отверстием (0,2 *мм*), который под углом 45° и при высоте столба Hg 15 *см* дает хорошо воспроизводимые результаты (период капания 2,5 сек.), причем токи возрастают примерно в 15 раз по сравнению с обычными капельными электродами; и 2) Zn-электрод сравнения в буферном р-ре с pH 5,5 (1н. HCl + 0,2 *M* CH_3COONa), хорошо работающий месяцами без замены р-ра и допускающий токи до 50 μa и без заметной поляризации. С. Жданов

63855. Приставка к полярографу для измерения периода каплеобразования. Эрсепке, Сабо (Měřič doby kapky k polarografu. Ersepke Z., Szabó G.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 12, 519—520 (чешск.)

Последовательно с полярографич. ячейкой включается сопротивление. Импульс потенциала на этом сопротивлении, возникающий при отрыве капли, усиливается четырехкаскадным усилителем и приводит в действие реле, включающее секундомер и выключающее его через 5 или 10 капель. С. Жданов

63856. Непрерывное измерение pH при высоких температурах. Ингрубер (Continuous thermal pH measurement. Ingruber Otto V.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 382, 513—519 (англ.)

Описаны промышленные и лабораторные конструкции каломельного электрода сравнения для измерения pH в процессе измельчения древесины при т-рах до 200° и давлении до 14 *ат*, а также способ введения поправок в показания pH-метра для т-р до 175°. Ю. Плесков

63857. Стабилизатор тока для измерений чисел переноса методом движущейся границы. Гопкинс, Кавингтон (A constant-current device for use in the measurement of transference numbers by the moving-boundary method. Hopkins D. T., Covington A. K.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 1, 20—21 (англ.)

Описана схема электронного стабилизатора для токов 0,5—2,5 *ма*. При десятикратном изменении сопротивления нагрузки в диапазоне 5—500 *ком* ток поддерживается постоянным с точностью до 0,1%. Незначительными изменениями в схеме величину стабилизируемого тока можно повысить до 50 *ма*. Л. Абрамович

63858. Регистрация спектров поглощения в инфракрасной области для количественного анализа. Перри, Бейн, Трейвер (Recording infrared spectra for quantitative analysis. Perry John A., Bain George H., Traver Ward B.), Appl. Spectroscopy, 1956, 10, № 4, 191—192 (англ.)

Определены оптимальные условия использования спектрофотометра Перкина — Эльмера модель 21 для колич. измерений и изучено влияние тушения, скорости сканирования и ширины щели. Опыты выполняли с 0,65%-ным р-ром 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола в минер. масле. Установлено, что 2 первых фактора мало влияют на результаты измерений; ширина щели должна быть максимально допустимой для обеспечения монохроматичности. Для установления нулевого пропускания рекомендуется пользоваться в-вом сравнения, в качестве которого можно использовать фильтр с ~ 15%-ным пропусканием. Воспроизводимость результатов измерения этого метода может достигать 0,25%. Т. Леви

63859. Кониметр. Тиле (Das Konimeter. Thiele W.), VEB Carl Zeiss Nachr., 1956, 7, № 4, 227—233 (нем.)

Подробно описаны кониметр и проектор для изображения пылевых частиц, а также обсуждены возможности применения этих приборов для контроля гигиены труда и в борьбе с пылью. Ф. Дунский

63860. Новые газоанализаторы. Залецкий (Nowe wykrywacze gazów. Załęcki Stanisław), Przegl. pożarn., 1956, 35, № 10, 30—32 (польск.)

Краткое описание новых типов газоанализаторов для определения вредных примесей в воздухе и анализа воздуха на CO_2 и O_2. Т. Амбруш

63861. Лабораторный автоматический прибор для титрования по методу Фишера. Браун, Вольюм (An automatic Fischer titration unit for laboratory use. Brown J. F., Volume W. F.), Analyst, 1956, 81, № 962, 308—315 (англ.)

Описан прибор для потенциометрич. титрования реактивом Фишера. Прибор предназначен для определения воды в органич. р-рителях. Воспроизводимость результатов ±0,1 *мл*. А. Хопин

63862. Применение разрежения при заполнении автоматических бюреток. Новицкий (Zastosowanie podciśnienia do napełniania biuret automatycznych. Nowicki Aleksander), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 8, 295—296 (польск.)

Популярная статья. Т. Амбруш

63863. Лабораторный метод непрерывного разделения. Хеккер (Kontinuierliches Verteilungsverfahren im Laboratoriumsmaßstab. Hecker Erich), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 1, 23—24 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан новый метод непрерывного разделения любых кол-в в-в при любом числе разделяемых элементов, основанный на принципе противотока (O'Keeffe и др., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1517). А. Лошманов

63864. Стеклянные ареометры и факторы, влияющие на их показания при определении плотности жидкостей. Арнаудова (Стъклени ареометри и влияния върху показанията им при определяне пльтностите на течности. Арнаудова В.), Рационализация (Бълг), 1956, 6, № 6, 43—46 (болг.)

63865. Приспособление для регулирования постоянного соотношения расхода нескольких жидкостей. Баувенс (Dispositif pour proportionner les débits liquides. Bauwens R.), Ind. chim., 1956, 43, № 465, 117 (франц.)

63866. Автоматизация лабораторных дистилляционных колонок. Брандт, Рёк, Лангерс (Automatisierung von Destillationskolonnen im Laboratorium. Brandt H., Röck H., Langers F.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 2, 86—91 (нем.; рез. англ., франц.)

63867. Аналитическая перегонка в миниатюрных колонках при полном и частичном орошении. Нерхейм, Дайнерстейн (Analytical distillation in miniature columns. Performance under total and partial reflux. Nerheim A. G., Dinerstein R. A.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 6, 1029—1033 (англ.)

Для выбора наилучших условий работы были испы-

таны колонки «Гиперкол» (К-1), с концентрич. трубками (К-2) и со спиральной лентой (К-3). Исследовано число теоретич. тарелок, падение давления и задержка в зависимости от скорости перегонки. Опыты ставились на смесях органич. в-в (*н*-гептан, метилциклогексан, *н*-гептан, метилциклогексан и *н*-октан). При полном и частичном орошении (К-1) имеет минимальную высоту теоретич. тарелок, но (К-3) благодаря меньшей задержке может давать лучшее разделение для малых объемов образца. При работе в эквивалентных условиях миниатюрные колонки обладают той же разделительной способностью, что и макроколонны. Уменьшение давления до $^1/_2$ *атм.* уменьшает число теоретич. тарелок при средних величинах скорости перегонки, но не изменяет при малых величинах.

Б. Анваер

63868. **Дроболитейная башня для производства германиевых легирующих шариков однородного состава.** Леск (A shot tower for producing germanium doping pellets of uniform composition. Lesk I. A.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 11, 601—603 (англ.)

63869 П. **Устройство для непрерывного проведения химических реакций.** Бургдорф, Пюшель (Vorrichtung zur ununterbrochenen Durchführung chemischer Umsetzungen. Burgdorf Kurt, Püschel Fritz) [VEB Fettchemie und Fewa-Werk]. Пат. ГДР, 6712, 26.10.55

Установка для непрерывного проведения хим. р-ций между несмешивающимися жидкостями (особенно для нейтр-ции отработанной H_2SO_4 содой, разложения сульфохлоридов NaOH при 70°, сульфирования спиртов жирного ряда хлорсульфоновой к-той при 10° и олефинов посредством H_2SO_4 при 0°, диазотирования, разложения хлорангидридов к-т спиртами и др.) состоит из вертикального или наклонного цилиндрич. реакционного сосуда (отношение длины к диам. от 8 : 1 до 16 : 1) с рубашкой для обогрева или охлаждения. В верхней части сосуда расположены подводящие трубки, снабженные рубашками для нагрева или охлаждения жидких реагентов, и отводящие трубки для газообразных продуктов р-ции. Жидкие продукты р-ции выводятся через кран снизу. Во внутренней части цилиндра со скоростью 20—100 об/мин. вращается мешалка.

В. Шацкий

63870 П. **Азотометры** (Asotometers) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 720882, 29.12.54

Предлагаемый азотометр отличается от обычного тем, что кран помещается не непосредственно над бюреткой, а на одном из колен П-образной капиллярной трубки, другое колено которой служит продолжением суженной части бюретки. Ниже крана находится тройник, боковая трубка которого повернута вверх для выпуска газа, а нижняя трубка соединена с уравнительным сосудом, содержащим Hg, что позволяет заполнять ртутью трубку до метки выше крана и устраняет возможность попадания щелочи в кран.

Б. Анваер

63871 П. **Фильтрующая пластинка.** Мон (Filterplatte. Mohn Heinrich) [Heraeus Quarzschemelze G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 943856, 1.06.56

Для предупреждения проскока газового пламени предлагается применение кварцевых пластинок с отверстиями диам. 30—100 μ. Такие же пластинки с более тонкими отверстиями могут применяться для очистки газов от твердых и жидких примесей и продуктов окисления. Отверстия в кварцевой пластинке проделывают с помощью остро сфокусированного электронного пучка. В кварце образуются примерно одинаковые круглые каналы, диаметр которых постепенно возрастает от входного до выходного отверстия. Фильтры из пластинок с отверстиями обладают хорошо воспроизводимыми характеристиками и более эффективны, чем полученные спеканием порошков.

И. Слоним

См. также: Метод расчета на быстродействующей цифровой вычислительной машине СВАК 62916. Метод анализа структуры саж 62919. Метод диффузионного импульса 62987. Метод опред. коэф. диффузии в жидкостях, основанный на изучении интерференции 62988. Магнитно-ионный расширитель для разделения изотопов 63001. Метод вращающейся калориметрич. бомбы 63027. Метод изучения кинетики экзотермич. гомог.-жидкофазных р-ций 63072. Светосильный спектрограф 63102. Конструкция ксеноновой лампы 63141. Фотоэлектрич. установка 63145. Прибор для коллоидно-хим. исследований 63243. Конструкция чувствительного фотоэлектрич. нефелометра 63695. Спектрограф Хильгера 63766. Газоанализатор 20918Бх. Стеклянные электроды 64129

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63872. **Развитие основной химической промышленности в Италии.** Пастонези (Le développement de la grande industrie chimique en Italie. Pastonesi Giuseppe), Chimie et industrie, 1956, 76, № 5, 1119—1126 (франц.)

Обзор. Описаны достижения хим. пром-сти и, в частности, по использованию природного газа для синтеза NH_3. Приведены схемы котлов-утилизаторов, тепла р-ций синтеза NH_3 и сжигания NH_3 при произ-ве HNO_3. Библ. 9 назв.

Г. Рабинович

63873 К. **Применение изотопов для исследования и контроля химико-технологических процессов.** Миклухин Г. П., Рекашёва А. Ф. Перев. с русск. (Zastosowanie izotopów do badania i kontroli chemicznych procesów technologicznych. Mikluchin G. P., Rekaševa A. F., Tłum. z. ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 39, 1 nlb. s., il., 4.50 zł.) (польск.)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63874. **Роль химии в развитии ядерной энергии.** Спенс (The role of chemistry in a nuclear energy project. Spence R.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, Suppl., № 5, 88-91; Chem. Ind. and Engng, 1956, 8, № 1, 20—25, 41 (англ.)

Обсуждаются: 1) хим. проблемы, связанные с развитием промышленного произ-ва ядерной энергии: произв-ва ядерного сырья (U и Th и их соединений), изготовление топливных элементов, произ-во тяжелой воды, графита, Zr (свободного от Hf) и других реакторных материалов; 2) хим. проблемы, связанные с эксплуатацией реакторов; 3) хим. переработка облученных материалов, переработка, удаление и использование радиоактивных отходов. В. Левин

63875. **Французская химическая промышленность и ядерная энергия. Готье** (L'industrie chimique française et l'énergie nucléaire. Gauthier P.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 22, 500—502; Chimie et industrie, 1956, 76, № 4, Suppl., 52—57 (франц.)

Обзор. Рассмотрено участие главных французских хим. промышленных фирм в переработке урановых и ториевых минералов, в произ-ве металлич. урана и тория и их соединений, в произ-ве материалов замедлителей и конструкционных материалов для ядерных реакторов. Приведены некоторые применяемые производственные процессы. В. Левин

63876. **Ионный обмен в производстве урана.**— (Ion exchange in uranium production.), Water and Water Engng, 1956, 60, № 724, 263—265 (англ.)

Применение ионообменных процессов для извлечения U из бедных руд ($U < 0{,}5\%$). В Юж. Африке сооружена одна промышленная и несколько полупроизводственных установок, в которых U-руды растворялись в к-тах, и р-р многократно пропускался через анионитовые фильтры (аниониты типа «De-Acidite FF»). После насыщения анионита производилась его регенерация и «выделение» U из регенерата к-той; полученный продукт содержал 90% окиси U. Аналогичные установки сооружаются в Канаде и Сев. Родезии. О. Мартынова

63877. **Очистка плутония с применением теноилтрифторацетона. (Т. Т. А.). Канингхейм, Майлс** (The purification of plutonium by a thenoyltrifluoroacetone (T. T. A.) process. Cuninghame J. G, Miles G. L.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 2, 72—81 (англ.)

Исследован процесс экстракции (Э) Pu^{4+} р-ром теноилтрифторацетона (I) в бензоле. Время Э — 30 мин. (на основании предыдущих данных), время реэкстракции — 15 мин. При Э 0,25—0,5 *M* I из 0,4—0,8 н. HNO_3 получены высокие коэф. распределения (КР) для Pu в присутствии U. SO_4^{2-} и высаливающие агенты существенно КР не изменяют. Найдены КР для наиболее вероятных спутников — примесей Pu : U, Ru, Zr, Fe, Cr. Получено полное отделение Pu от всех примесей, кроме Zr. В частности, при Э из $\sim 0{,}5$ н. HNO_3 0,2 *M* I в бензоле КР для $UO_2^{2+} \sim 0{,}001$; для Cr, Ru и Fe$\sim 0{,}01$, а для $Zr > 1000$. При Э Pu 0,2 *M* I КР ~ 100—1000. Отделение Zr можно осуществить Э до окисления Pu, а также при реэкстракции из органич. фазы (КР для $Pu^{3+} < 0{,}001$). Несмотря на дороговизну I, вероятную его неустойчивость при радиоактивном облучении, а также необходимость строгого контроля pH и полноты окислительного и восстановительного процессов, метод может быть рекомендован для вторичной очистки Pu или концентрирования его из лабор. отходов. Предложенная принципиальная схема для очистки 1 *г* Pu в смеси с 10 *г* U и 1 *кюри* Zr включает Э Zr из азотнокислого р-ра, содержащего Pu^{3+}, окисление Pu, Э Pu^{4+}, реэкстракцию из органич. фазы сначала Zr 0,1 н. HNO_3, а потом Pu 8 н. HNO_3. Извлечение Pu составляет 99,4%; основные примеси: U 0,015 *г* и 300 *μкюри* Zr. Библ. 25 назв. Л. Херсонская

63878. **Очистка с помощью ионнообменных смол тяжелой воды от борной кислоты. Силверман, Браджоу** (Removal of deuterated boric acid from heavy water by ion exchange resin. Silverman Louis, Bradshaw Wanda), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1242—1247 (англ.)

Очистку тяжелой воды от B (в виде H_3BO_3) производили сильноосновными ионообменными смолами (амберлит IRA-400 и IRA-410) в одной колонке высотой 2,6 *м* (куда загружали смесь смол) или же в двух колонках, соединенных последовательно, в каждой из которых находилась одна из этих смол. Очищаемая тяжелая вода подавалась из резервуара (через расходомер) в колонку (со скоростью 80—90 *л/час*) с помощью сжатого Ar. Принимались меры для предотвращения разбавления тяжелой воды. Для очищения 2700 *л* тяжелой воды (первоначальное содержание B 50 *мг/л*) до содержания B 0,015 *мг/л* требуется ~ 8 *кг* смол. Рециркуляция очищаемой воды не увеличила степени очистки. Содержание B в воде определялось куркумово-ацетоновым методом. Библ. 7 назв. Т. Саруханян

63879 П. **Метод концентрирования изотопов. Райт** (Process for the concentration of isotopes. Wright Charles A. H.) [The Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada]. Канадск. пат. 509231, 18.01.55

H_2, O_2 и D_2 — газы, полученные фракционированием в процессе концентрирования D_2O из водн. электролита и несущие воду, содержащую D_2O, осушают кусковым каустиком. При этом газы пропускают противотоком к стекающему водн. р-ру каустика. Ю. Михайленко

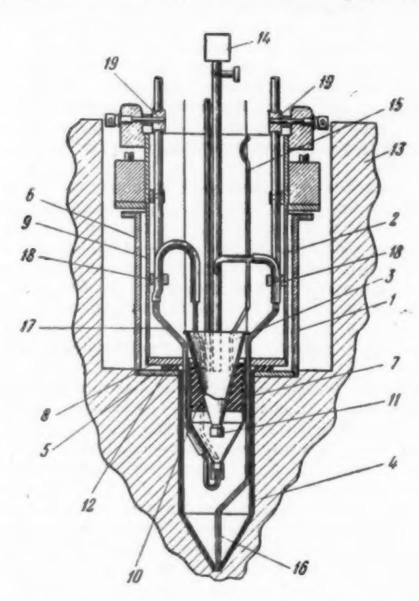
63880 П. **Способ получения препарата чистого радиоактивного хрома для применения в медицине и технике из материала, содержащего ванадий и другие радиоактивные примеси. Халберстадт** (Verfahren zum Herstellen eines reinen radioaktiven Chrompräparates aus vanadiumhaltigem, als Beimengung zum radioaktiven Chrom andere radioaktive Begleitmetalle enthaltendem Material für medizinische und technische Anwendung. Halberstadt Johan) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 948183, 30.08.56

Предложен метод выделения радиоактивного Cr из облученного дейтронами V. Мишень растворяют в HNO_3 или в царской водке, упаривают до начала образования V_2O_5, добавляют Fe до его 1%-ного содержания по отношению к V, подщелачивают и окисляют действием H_2O_2 при нагревании. Гидроокись Fe, захватывающую примеси Sc, Ca, Co, Mn, Cu и др., отфильтровывают, а р-р подкисляют H_2SO_4 и обрабатывают H_2O_2. Образовавшуюся надхромовую к-ту экстрагируют сложным эфиром (напр., амилацетатом), кетоном или спиртом и реэкстрагируют разб. (0,001 н.) водн. р-ром щелочи. В. Левин

63881 П. **Фильтрующий аппарат. Додсон, Фридландер, Хелмхолз, Уоткинс** (Filtering apparatus. Dodson Richard W., Friedlander Gerhart, Helmholz Lindsay, Watkins Peter H.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2732072, 24.01.56

Фильтрующий аппарат с дистанционным управлением для фильтрации р-ров радиоактивных или ядовитых в-в состоит из внешнего *1* и внутреннего *2* контейнера, содержащего фильтр *3*, системы трубок и устройств для их дистанционного перекрывания. Контейнер *1*, куда помещают р-р в-в, состоит из цилиндрич. сосуда *4*, снабженного фланцем *5*, к которому приварена цилиндрич. стенка *6*. Контейнер *2* включает цилиндрич. сосуд *7* с фланцем *8*, к которому приварена цилиндрич. стенка *9*. Внутри сосуда *7* на пробке *10* устанавливается конич. (или цилиндрич.) фильтр *3* со съемным фильтрующим элементом *11*.

Между 5 и 8 устанавливается герметизирующая упругая прокладка *12*. Перед началом фильтрации *1*, содержащий р-р в-в, устанавливается внутри свинцового сосуда *13*. Из сосуда *14* подается р-р осаждающего ингредиента. С помощью механич. приспособлений



внутрь *1* опускается *2*. Образовавшаяся суспензия радиоактивного в-ва сжатым воздухом, поступающим через трубку *15*, подается по трубке *16* из *1* на фильтр *3*. По окончании фильтрации фильтрат из *2* передается по трубке *17* в *1* с помощью вакуума. Перекрывание трубок *16* и *17* осуществляется задвижками *18*, приводимыми в действие кулачками *19*. Контейнер *2* вместе с фильтром, содержащим осадок в-ва, удаляется, а в *1* после добавки 2-го осаждающего ингредиента опускается в *2* с новым фильтром для извлечения осадка 2-го радиоактивного компонента. При наличии нескольких компонентов операция соответственно повторяется. В. Реутский

См. также: Обезвреживание радиоактивных отходов 64259

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63882. **Способ «мокрого катализа» в производстве серной кислоты. Санчес-Марко** (El procedimiento de «contacto humedo», para la fabricación de acido sulfurico. Sanchez Marco Godofredo), Ion, 1956, 16, № 181, 461—466 (исп.)

Обзор. Приведены схемы з-дов, работающих по способам Цирен, Коллин (см. РЖХим, 1956, 72227) и Лурги. Библ. 20 назв. Г. Рабинович

63883. **Контактное производство серной кислоты: выбор печей. II. Хаймович** (Produzione di acido solforico per contatto: scelta dei forni. II. Haymovici Milian), Ingegneria chim., 1955, 4, № 1, 3—6 **(итал.)**

Обзор. Рассмотрены печи для обжига пирита в псевдоожиженном слое типа «Флуосолид», «Фриборд», Лурги и др. Библ. 10 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78616. З. Бобырь

63884. **Ликвидация сточных вод мышьяково-содового сероочистного цеха с получением серы и сульфата натрия. Люкимсон М. И.,** Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 142—149

Разработан способ переработки отбросного р-ра, содержащего (*г/л*): $Na_2S_2O_3 \sim 250$, NaCNS 50—60, As 18. Р-р нейтрализуют SO_2 до слабокислой р-ции в барботажном аппарате или скруббере, отфильтровывают осадок As_2S_5, растворяют его в р-ре соды (130 *г/л*) и возвращают в систему очистки газа. Фильтрат подвергают действию SO_2 или H_2SO_4 при подогреве до 85—90°, причем происходит р-ция: $2Na_2S_2O_3 + SO_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 3S$ или $3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow 3Na_2SO_4 + 4S + H_2O$. В обоих случаях выделяется в элементарном виде ½ S тиосульфата, а также S, вводимая с SO_2 или H_2SO_4. После нейтрализации и охлаждения р-ра S отделяют на вакуум-фильтре, откуда в виде пасты подают ее в автоклав и далее на склад. Фильтрат, содержащий Na_2SO_4 и NaCNS, выпаривают, кристаллизуют Na_2SO_4 (при т-ре > 40° для получения безводн. с ли) и прокаливают для окисления находящегося в нем NaCNS по р-ции: $2NaCNS + 5O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2CO_2 + SO_2 + N_2$. Газ возвращают на нейтр-цию р-ра. Г. Рабинович

63885. **Обезвреживание сточных вод мышьяково-содовых сероочистных цехов и получение серы и соды. Удовиченко Л. В.,** Сообщ. гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 136—141

Предложен способ переработки отбросного р-ра, содержащего $Na_2S_2O_3$, NaCNS, состоящий из следующих операций: 1) выпаривание р-ра досуха в башенном аппарате с помощью дымовых газов; 2) прокаливание шихты из сухого остатка и $CaCO_3$ с получением плава, содержащего Na_2CO_3 и CaS, и газов, содержащих CO_2; 3) выщелачивание плава конденсатом, полученным при выпаривании р-ра, с получением р-ра соды, возвращаемого в сероочистной цех, и остатка (CaS); 4) разложение влажного CaS с помощью CO_2, отсасываемого из печи для получения плава, с получением $CaCO_3$, возвращаемого в цикл, и H_2S (75%-ного), который может быть добавлен к коксовому газу (перед сероочистным цехом) или переработан в H_2SO_4 по способу мокрого катализа. Г. Рабинович

63886 П. **Устройство для разлива расплавленной серы в формы и их транспортировки. Шульте, Аус-дер-Марк** (Einrichtung zum Gießen von geschmolzenem Schwefel in Formen und zum Transport desselben. Schulte Johannes, Aus der Mark Friedrich) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932605, 5.09.55

Устройство состоит из бесконечных цепей, к которым прикреплены формы для расплавленной S, разделенные перегородками на 3 секции. Во время движения цепей S затвердевает в блоки. У конечного поворотного колеса форма переворачивается, блоки S соскальзывают на направляющий лист и движутся по нему вниз. Нижний конец листа имеет уступы, так что блоки поочередно падают на наклонный лист, а с него на транспортер, движущийся перпендикулярно цепям и подающий блоки S к месту потребления или на склад. Г. Рабинович

63887 П. **Способ получения серной кислоты из сульфата кальция. Акерман** (Sposób wytwarzania kwasu siarkowego z siarczanu wapnia. Akerman

K a r o l) [Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych]. Польск. пат. 37646, 20.06.55

Для получения SO_2 повышенной конц-ии часть угля, добавляемого к $CaSO_4$, заменяют серой и концентратом S. Е. Бруцкус

63888 П. **Способ и устройство для закрывания и открывания трубопроводов для паров серы. У ф ф е л ь м а н** (Verfahren und Vorrichtung zum Verschließen und Öffnen von Schwefeldampf führenden Gasleitungen. **U f f e l m a n n R o l f)** [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 940114, 8.03.56

В газопроводе для паров S устанавливают патрубок с вмонтированным в него змеевиком, к которому с обеих сторон приварены проволочные сетки, перекрывающие все сечение трубопровода. Для закрывания трубопровода через змеевик пропускают воду, причем S конденсируется и затвердевает на поверхности сеток. Для открывания через змеевик пропускают водяной пар, причем S плавится и улетучивается. Приведена схема. Г. Рабинович

63889 П. **Способ утилизации энергии в аппаратах для получения серы и сернистого ангидрида из пиритных руд** (Procédé pour l'amélioration de l'économie énergétique dans les appareils destinés à la production de soufre et d'anhydride sulfureux, à partir de minerais pyriteux) [Instituts Nacional de Ind.]. Франц. пат. 1102996, 27.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 496 (франц.)]

Шихту, состоящую из пиритной руды и горючей смеси, предварительно нагревают. Затем пропускают горячий газ через один или несколько слоев сырой руды, которая при этом нагревается с выделением S, т-ра газа понижается. Горячие остатки продуктов обжига при прямом контакте с предварительно подогретой рудой способствуют ее сгоранию. Кроме того, их используют для подогревания воздуха, кислорода или воздуха, обогащенного кислородом, необходимого для сжигания руды в том же (или в отдельном) аппарате. Регулирование в экзотермич. зоне осуществляют с помощью циркуляции расплавленных металлов. К. Бокарев

См. также: Очистка коксового газа от H_2S 64327. Очистка газа от H_2S 64404. Окисление сернистого газа 65248

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63890. **Производство и переработка аммиака на заводе компании Sohio Chemical Co. в Лима, включая производство мочевины по способу Инвента.**— (How Sohio makes ammonia and derivatives, at new Lima plant, including first urea unit to be built using Inventa process.—), Petrol. Process., 1956, 11, № 2, 46—50 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 65542.

63891. **Пуск нового азотного завода Escambia Bay Chemical Corp. в Пенсакола, Флорида.**— (Escambia Bay Chemical Corporation dedicates new plant at Pensacola, Fla.—), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 3, 40—41, 123, 125 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 31229.

63892. **Получение технологических газов для синтеза аммиака и метанола методом каталитической конверсии метана с водяным паром, кислородом и углекислотой. К о р н и л о в Б. П., Л е й б у ш А. Г.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 71—86

Приведены результаты лабор. исследований конверсии природного газа (83—93% CH_4) на Ni-катализаторе при 500—1100° с помощью водяного пара (ВП); смеси ВП и CO_2; смеси ВП, O_2 и CO_2; O_2; смеси ВП и воздуха, обогащенного O_2, а также конверсии коксового газа с помощью смеси ВП и воздуха, обогащенного O_2; смеси ВП, O_2 и CO_2; O_2. Полученные данные можно использовать при выборе схемы произ-ва технологич. газа требуемого состава. Разработан метод расчета состава конвертированного газа на основании равновесия р-ции водяного газа; при неполной конверсии (при т-ре $< 800°$ и небольшом избытке окислителей) следует учитывать предполагаемую степень конверсии CH_4. Г. Рабинович

63893. **Очистка газа растворами, содержащими медь. К ю ё с т и л я, Л е х т и н е н** (Synteesikaasun pesusta culiuoksilla. **K y ö s t i l ä A., L e h t i n e n O.**), Suomen kem., 1956, 29, № 5-6, A152—A165 (фин.)

Рассмотрены составы и конц-ии р-ров, содержащих Cu, применяемых для очистки газов от CO. Отмечено, что максим. конц-ия Cu в карбонатных р-рах составляет 160 *г/л* в формиатных — 160 *г/л* и в формиатно-карбонатных — свыше 200 *г/л*. Рассмотрено равновесие системы CO — р-р, содержащий Cu, и влияние на него свободного NH_3. Специально рассмотрены вопросы, связанные с применением ацетатных р-ров Cu. Найдено, что содержание Cu в этих р-рах можно повысить до 170 *г/л* без опасения вызвать кристаллизацию. Определены упругости паров над р-рами, содержащими Cu, в зависимости от т-ры. И. Смирнов

63894. **Получение растворов нитрит-нитрата кальция путем поглощения окислов азота из хвостовых нитрозных газов известковым молоком. (Сообщение 1-е). Г о р ф у н к е л ь В. Е., К и л ь м а н Я. И.,** Тр. Гос. н.-и. проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 166—172

Опыты по поглощению окислов N известковым молоком проводили в башне из нержавеющей стали ЯТ-1 диам. 1,1 *м*, высотой 7 *м*, с насадкой из керамических колец 100 × 100 *мм*, уложенных рядами общей высотой 4,8 *м*. Условия опытов изменяли в пределах: конц-ия окислов N в газе 0,35—1,15%, степень окисления NO в NO_2 65—85%, т-ра газа 30—40°, содержание CaO в циркулирующем р-ре 5—35 *г/л*, т-ра р-ра 25—35°, плотность орошения 32—15 $м^3/м^2час$, нагрузка по газу 500—2000 $м^3/час$. Степень абсорбции в зависимости от режима колебалась от 40 до 85%. Гидравлич. сопротивление (ГС) при постоянной нагрузке нестабильно из-за забивания разбрызгивающего устройства и насадки. Величина ГС находится в пределах значений ГС для башен, орошаемых чистыми жидкостями. Забивание насадки и повышение ГС при работе башни в течение 6 месяцев сравнительно невелико. Значительное кол-во загрязнений можно удалять из системы при включении буферного бака между башней и циркуляционным насосом. Г. Рабинович

63895. **Аппаратура высокого давления в азотной промышленности. М и х а й л о в К. В.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 6, 692—696

Конструкция фланцевых соединений для аппаратов, работающих под высоким давлением. Г. Рабинович

63896. **Пути комплексного использования углеводородных газов в азотной промышленности. С и м у л и н Н. А.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 6, 648—653

Рассматриваются методы получения синтез-газа. 1.Высокотемпературная конверсия CH_4 — некаталитич. окисление O_2 при 1450—1500° под давлением до 35 *ат* в трубчатых печах с последующей конверсией CO. 2. Окислительный пиролиз 98%-ного CH_4 95%-ным O_2 при 1400—1450° с получением C_2H_2 (7—8%), H_2, CO, CO_2 и сажи; после поглощения C_2H_2 селективным

р-рителем под давлением до 10 *ат* остается газ, содержащий 85% $H_2 + CO$ и 7—8% CH_4. 3. Неполное окисление кислородом попутных газов нефтедобычи, содержащих (в %): CH_4 60, C_2H_6 17,5, C_3H_8 10,5, N_2 12, под давл. ~ 50 *ат* при 330—360° с получением (главным образом за счет окисления C_2H_6 и C_3H_8) CH_3OH, CH_3CHO и $HCHO$ и газа (под давл. ~ 30 *ат*), содержащего (в %): CH_4 67, C_2H_6 7, C_3H_8 2, N_2 12, CO 10, CO_2 2, который может быть переработан по методу 1. Приведены сравнительные данные о капиталовложениях, расходных коэф. и себестоимости NH_3 при получении синтез-газа различными методами, а также схема произ-ва NH_3 из природного газа с очисткой синтез-газа промывкой р-ром моноэтаноламина и жидким N_2.

Г. Рабинович

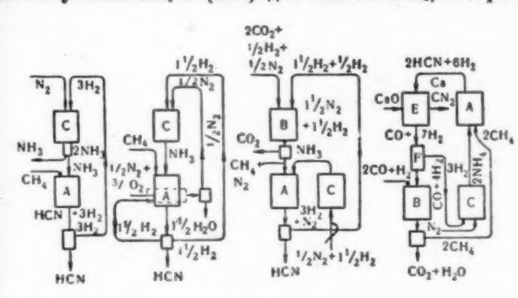
63897. Негорючие и неокисляющиеся масла, прокладочные и набивочные материалы для концентрированной азотной кислоты под давлением кислорода. Бессуднова М. Ф., Сб. тр. кафедры техники безопасности, 1953—1955, Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956, 172—198

Асбестовые прокладки и набивки, применяемые в произ-ве конц. HNO_3, где к-та и O_2 находятся под давл. 50—60 *атм* при 70—80°, не должны содержать графита и органич. в-в. Установлена возможность применения: прокаленного асбеста в алюминиевых обоймах; пружинящих алюминиевых прокладок; прокладок из асбестового волокна, спрессованного (без крахмала) с армирующей сеткой из стеклянного волокна (без замасливателя), смазанной жидким стеклом; асбестовых набивок с заменой хлопковой нити стеклянной; прокладок и набивок из стеклянного волокна, из которых после изготовления парафиновый замасливатель удален промывкой конц. H_2SO_4, или изготовленных с применением фторорганич. масел, а также из стеклянного кислотостойкого щел. волокна без замасливателя; фторорганич. масел для смазывания асбестовых и стеклянных прокладок и набивок. Библ. 24 назв.

Г. Рабинович

63898 П. Способ и аппаратура для получения цианистого водорода (Process and apparatus for the production of hydrogen cyanide) [Lonza Elektrizitatswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 722025, 19.01.55

При получении HCN р-цией NH_3 с газообразными углеводородами, напр. с CH_4, предпочтительно в присутствии катализатора, образующийся H_2 используют для получения CH_4 и (или) для синтеза NH_3, которые



возвращают в цикл. Вместо CH_4 можно применять C_3H_6, C_2H_4, C_4H_8 или C_2H_2; при применении C_3H_6 в цикл синтеза NH_3 следует возвращать только ¾ полученного H_2. CH_4 можно получать гидрированием CO, CO_2, нефти, угля, смолы и других С-соединений; продукты гидрирования, содержащие > 2 атомов С, отделяют, а газы, содержащие CH_4, возвращают в цикл. На рис. 1 H_2, возвращаемый в цикл, и N_2 поступают на синтез NH_3(С), а часть полученного NH_3 с добавленным CH_4 подают на произ-во HCN(А). Продукт-HCN отделяют от H_2, который возвращают в цикл. Можно также добавлять N_2 к CH_4 и возвращать N_2 вместе с H_2 в С или (рис. 2) часть полученного H_2 возвращать в цикл, а часть сжигать с воздухом или смесью $O_2 + N_2$ для получения тепла для эндотермич. р-ции образования HCN. Газы после сжигания и отделения образовавшейся H_2O подают в С; остаток используют для других целей. На рис. 3 генераторный газ, содержащий CO, H_2 и N_2, вместе с возвращаемой в цикл смесью $H_2 + N_2$, подают на синтез CH_4(В); после отделения CO_2 смесь $CH_4 + N_2$ вместе с NH_3, полученным в С, подают в А. На рис. 4 NH_3, полученный в С, и CH_4, полученный в В, подают в А; затем смесь HCN и H_2 подают в Е, где HCN реагирует с CaO с образованием $CaCN_2$ (продукт) и смеси $CO + H_2$; часть H_2 отделяют в F и подают в С, а остальное направляют в В. Синтез CH_4 проводят при 150—300°, предпочтительно на катализаторе, полученном разложением нитратов, формиатов или ацетатов и содержащем Al, Mn или Ni на силикагеле. Синтез HCN проводят при 850—1350°, предпочтительно в длинном горизонтальном или вертикальном трубчатом аппарате на катализаторе, содержащем Ru, Rh, Pt, Os, Ir, Pd, Cu или их сплав, или Au, Ag, Be, Nb, Ta, W, Mo, или V, или окиси Be, Al, Sc, Y, La, Mg с указанными металлами или без них. Катализаторы применяют в виде сеток или фольги, которую можно нагревать электрич. током, или (предпочтительно) в виде одного или нескольких слоев покрытия, осажденного из р-ра или дисперсии на внутренней или наружной стороне жароупорных трубок, причем тепло для р-ции подводится от непокрытой стороны. Пример. Силлиманитовую или корундовую трубу диам. 20—80 *мм* обрабатывают р-ром металла Pt-группы в смеси конц. HNO_3 и HCl (к-та) и выпаривают р-ритель, вращая и нагревая трубу неокислительным газом, причем образуется каталитич. покрытие.

Г. Рабинович

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63899. Формование пленок для получения щелочей или солей в виде чешуек. Хельмбольд (La formation de films pour écailles d'alcalis ou de sels. Helmbold P. A.), Chimie et industrie, 1956, 75, № 5, 927—928 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассматриваются принципы устройства аппарата для приготовления KOH и NaOH в виде чешуек и трудности, возникающие в процессе их произ-ва.

З. Соловьева

63900. Очистка растворов поваренной соли содой. Хагино, Кобаяси (炭酸ソーダによる鹹水の精製. 萩野友治, 小林義信), 日本塩學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 5, 10—14 (японск.; рез. англ.)

Изучались процессы осаждения Ca и Mg из р-ров NaCl при помощи Na_2CO_3. При комнатной т-ре, достаточном перемешивании и времени ~ 30—60 мин. конц-ия катионов Ca и Mg в р-ре NaCl может быть снижена до 30—40 *ммоль/л*; такой р-р NaCl может быть использован для получения Na_2SiF_6 из H_2SiF_6. Рентгеноструктурный анализ показал, что $CaCO_3$ в осадке не содержится.

Н. Субботина

63901. Улучшение качества поваренной соли добавлением солей марганца. Суги, Симидзу, Сакураи (マンガン鹽類添加による食鹽の品質改良について. 杉二郎, 清水和雄, 櫻井照夫), 日本 學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, 10, № 1, 27—38 (японск.; рез. англ.)

Лабораторные опыты показали, что прозрачные, чистые, однородные кристаллы NaCl можно получить при выпаривании насыщ. р-ра NaCl, к которому добавлены соль Mn в кол-ве 0,01% Mn и 0,001% поверхностноактивного в-ва (I) — противопенного агента (гекситановые эфиры). В заводских условиях при вакуумвыпарке были получены хорошие результаты при добавлении 0,002% Mn и 0,001% I. Библ. 6 назв.

Г. Рабинович

63902. О некоторых технологических приемах в производстве минеральных солей. Мельник Б. Д., Хим. пром-сть, 1956, № 4, 193—196

При повышении т-ры и давления можно использовать свойства солей, которые не обнаруживаются в обычном диапазоне т-р, напр. зависимость растворимости солей от т-ры. По этому признаку соли можно разделить на 2 группы: а) при повышении т-ры растворимость сначала увеличивается, а затем падает практически до 0, причем выделяются безводн. или маловодн. соли, напр. сульфаты Na, K, Mg, Mn, Ni, Na_2CO_3, Na_3PO_4 и др.; б) при повышении т-ры растворимость непрерывно увеличивается, напр. для большинства хлоридов и нитратов NH_4, а также для H_3BO_3. При разделении солей, относящихся к обеим группам, процесс упрощается при проведении его при повышенной т-ре. Примеры: 1) при произ-ве H_3BO_3 из ашарита и H_2SO_4, после отделения нерастворимых примесей фильтрат, содержащий H_3BO_3 и $MgSO_4$, нагревают до 240° (давл. 35 *ати*); при этом осаждается $MgSO_4 \cdot 2H_2O$, а H_3BO_3 остается в р-ре; 2) при обезвоживании мирабилит плавится в собственной кристаллизационной воде при 33—40°; р-р нагревают в автоклаве до 350° и выделяют почти нацело безводн. Na_2SO_4; 3) природные рассолы, содержащие Na_2CO_3, или р-ры, полученные выщелачиванием содовой руды, нагревают в автоклаве до 350°; при этом выделяются безводн. Na_2CO_3, а NaCl остается в р-ре; 4) содовые р-ры, получаемые в проз-ве Al_2O_3, для выделения Na_2CO_3 нагревают в автоклаве до 350°; 5) для получения Na_2CO_3 $NaHCO_3$ переводят в карбонат в р-ре, который нагревают в автоклаве до 350°; при этом выделяется «тяжелая Na_2CO_3». Расход тепла на нагревание р-ров до 350° меньше, чем на полное испарение воды из р-ра. Приведены соображения об аппаратуре для указанных высокотемпературных процессов.

Г. Рабинович

63903. Влияние влажности и температуры на стабильность белильной извести. Биджават, Сарда (The influence of hymidity and temperature on the stability of bleaching powder. Bijawat H. C., Sarda P. K.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 2, 60—67 (англ.)

Главным фактором, вызывающим разложение белильной извести, является влажность окружающего воздуха. Установлена колич. зависимость между влажностью и потерей активного хлора известью: $L = L_0e^{aH}$, где L_0 — % потери активного Cl за день при влажности 0%, *н* — влажность, *a* — постоянная, зависящая от т-ры, *L* — % потери активного хлора за день. Выяснено, что абсорбция воды известью не является необходимым условием разложения, производимого влажностью; прямой зависимости между скоростью абсорбции воды и скоростью разложения извести не существует. Влияние т-ры при влажности, равной 0%, очень незначительно, до 36°. С повышением ее выше 40° она становится главной причиной разложения извести даже при низком значении влажности. Стабильность извести зависит также и от ее качества (содержания влаги и посторонних примесей, в первую очередь группы окислов типа R_2O_3). Библ. 13 назв.

Е. Риф

63904. О влиянии сырья при производстве карбида кальция. Озим (O vplivu surovin pri proizvodnji kalcijevega karbida. Ozim Vojko), Nova proizvodnja, 1956, 7, № 1, 49—57 (словенск.; рез. сербо-хорв., итал.)

63905. Исследования по получению цианида из цианамида кальция. (Ч. 2). Произведение растворимости и растворимость цианамида серебра. Сато, Сато (石灰窒素より青化物の製造に關する研究.第 2 報. シアナマイド銀の溶解積について. 佐藤誠, 佐藤仁), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, 22, № 8, 411—413 (японск.; рез. англ.)

На основании измерений э.д.с. элемента Ag| $/Ca(HCN_2)_2$, H_2CN_2, Ag_2CN_2 (тв.) ‖ насыщ. р-р NH_4NO_3 ‖ насыщ. р-р NH_4NO_3 ‖ 0,1 н. $AgNO_3$ | Ag определено для Ag_2CN_2 ПР $= 7,23 \cdot 10^{-11}$ при 25° и р-римость — $2,618 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. Ч. 1 см. РЖХим, 1956, 68725.

Г. Рабинович

63906. Способы переработки железных руд, содержащих титан, с сульфатами щелочно-земельных металлов и хлорирование полученных продуктов. Такимото (アルカリ土類金屬の硫酸鹽を使用するチタン鐵鑛の處理と處理物の鹽素化について・瀧本羊三), 工業化學雜誌, Kōrē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 732—734 (японск.)

Индийский ильменит и различные сорта Fe-песков, содержащих TiO_2 11—53% и FeO 34—79%, восстанавливали с различными кол-вами кокса и сульфата щел.-зем. металла ($CaSO_4$, $BaSO_4$, $MgSO_4$ и т. д.) при 800—1200° в течение 2 час.; затем обрабатывали 15—30%-ной H_2SO_4 или 20%-ной HCl (к-та) при т-ре кипения в течение 5 час. Исследовали также последующую обработку HCl (газ) при 600°. Данные по удалению CaO и FeO приведены в таблицах. Максим. содержание TiO_2 (91—94%) соответствовало продукту, полученному восстановлением ильменита под действием $CaSO_4$ и C (мол. отношение 1:2) при 1100—1200° в течение 2 час. с последующей обработкой HCl (газ) при 600° в течение 2 час.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9255. Katsuya Inouye

63907. Расход хлора при хлорировании титансодержащего сырья. Такимото (鹽素化におけるチタン原料と所要鹽素量について. 瀧本羊三), 工業化學雜誌, Kōrē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 494—496 (японск.)

Брикеты из Ti-соединений и углерода (антрацита, древесного угля или сажи), взятого в кол-ве, достаточном для восстановления TiO_2, MgO и FeO, подвергали действию Cl_2 (газа) при т-рах 250—900°. В качестве Ti-соединений использовали: 1) продукт прокаливания TiO_2 с сажей при 1800—1900° в течение 30—200 мин., содержащий 45—58% TiC и 25—35% TiO_2; 2) рутиловую руду, содержащую (в %): TiO_2 91, SiO_2 3, FeO 4; 3) восстановленный рутил, полученный из рутиловой руды и антрацита прокаливанием при 1700—1800° в течение 30 мин. и содержащий (в %): TiO_2 81, TiC 9, SiO_2 3, FeO 3; 4) ильменитовый шлак, полученный из 2 сортов ильменита и древесного угля (или кокса) и содержащий (в %): TiO_2 67—77, FeO 5—8, MgO 7—8, 5) TiO_2-пигмент (98% TiO_2). Т-ры, необходимые для получения 85—90%-ного выхода $TiCl_4$ соответственно поддерживались равными: 300, 850—900, 500—570, 700—800, 500—530°. Кол-во Cl_2 (относительно теоретич.) для получения 80%-ного выхода $TiCl_4$ при 800° составляло соответственно 170, 170, 135, 100%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 16368—16369. Katsuya Inouye

63908. Получение пятиокиси ванадия в качестве побочного продукта процесса получения глинозема по

методу Байера. Дахзельт (Die Gewinnung von Vanadinpentoxyd als Nebenprodukt des Bayer-Tonerde-Verfahrens. Dachselt Ernst), Chem. Technik, 1957, 9, № 1, 42—45 (нем.)

Обзор. Получение сырых V-солей как побочного продукта при щел. разложении боксита. Получение чистого Na-ванадата удалением ряда примесей, особенно фосфорной к-ты, из сырой соли. Описаны возможности получения V_2O_5 кислым способом. Библ. 44 назв. Л. Херсонская

63909 П. **Способ стабилизации раствора при получении нитропруссида кристаллизацией его из растворов методом упаривания.** Франц (Způsob stabilisace roztoku při přípravě rušeně krystalovaného nitroprussidu. Franc Jaroslav). Чехосл. пат. 85518, 1.02.56

В р-р неочищ. нитропруссида (I) вводят 0,3—1,0% (от веса I) цитрата, тартрата или оксалата щел. металла или комплексона (в-в, связывающих ион Fe^{3+} в комплекс). Р-р упаривают до пересыщения, фильтруют при непрерывном перемешивании, охлаждают и отфильтровывают выпавшие кристаллы (на нутче). Стабилизованный р-р I не разлагается на свету в течение нескольких недель, а при нагревании — в течение нескольких часов. Благодаря этому сокращается площадь цеха (в несколько раз) и продолжительность процесса. И. Елинек

63910 П. **Способ изготовления безводного сернистого натрия** (Procédé pour la production de sulfure de sodium anhydre [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1080224, 7.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 947 (франц.)]

При изготовлении безводн. Na_2SO_4 взаимодействием $NaHSO_4$ с газами-восстановителями после протекания процесса в псевдоожиженном слое поддерживают т-ру стенок реакционной печи несколько ниже или равной т-ре в слое. Благодаря этому исключают частичное шлакование реагирующего в-ва, в особенности на стенках реакционной печи. И. Смирнова

63911 П. **Метод получения перхлората натрия из плава хлората натрия.** Шумакер (Process making sodium perchlorate from molten sodium chlorate. Schumacher Joseph C.) [Western Electrochemical Co.]. Пат. США 2733982, 7.02.56

$NaClO_4$ (I) получают непрерывно термич. разложением $NaClO_3$ (II), для этого расплавленный II непрерывно подается в реакционную камеру, где выдерживается при 400—600° до начала затвердевания. Жидкая смесь, состоящая главным образом из I, небольших кол-в NaCl и непрореагировавшего II, поступает в холодильник, где быстро охлаждается до т-ры 100—150° и затвердевает. Из этой смеси солей I и II выщелачивают рециркулирующим насыщ. водн. р-ром NaCl. Остающийся NaCl отделяют непрерывным центрифугированием. Полученный р-р упаривают и из него фракционной кристаллизацией выделяют вначале I, а затем II с примесью I. Маточный р-р после отделения кристаллов II возвращают на стадию выщелачивания. Кристаллы II также возвращают в цикл — на операцию плавления. Л. Херсонская

63912 П. **Способ получения чистого стойкого белильного раствора.** Акамацу (清澄安定性晒液の製造法. 赤松正水), 大阪曹達株式會社, Осака сода кабусики кайся]. Японск. пат. 5373, 26.08.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14234 (англ.)]

400 *кг* 90%-ной $Ca(OH)_2$ в 2,6 $м^3$ воды обработали при 17—28,6°, пропуская в течение 5,5 час. 294,5 *кг* Cl_2, а затем смесь перенесли в аппарат, содержавший 0,13 *кг* крахмала, для отстаивания в течение 6 час. Получили 2,44 $м^3$ чистого желтого белильного р-ра. Г. Рабинович

63913 П. **Способ производства порошкообразных солей кремневой кислоты.** Явата, Цукиока (輕質微粒珪酸鹽の製造法. 八幡屋正, 月岡一泰), [旭硝子株式會社, Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 8179, 11.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9700 (англ.)]

Раствор Na-силиката (100 *г*) с соотношением $SiO_2 : Na_2O = 3{,}08$ и содержанием 3% Na_2O обрабатывают 54 *г* 10%-ного р-ра $CaCl_2$ и получают суспензию Ca-силиката. Суспензию обрабатывают 65 *г* 10%-ного р-ра $AlCl_3$. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат при 110° и получают продукт, содержащий (в %): SiO_2 70,91, Al_2O_3 13,27, CaO 0,48, H_2O 15,3. Осадок алюмосиликата не такой желатинозный, как полученный прямой р-цией. Na-силиката и $AlCl_3$, и поэтому он легко фильтруется. Г. Рабинович

63914 П. **Способ получения карбида титана.** Исицука (チタン・カーバイトの製造法・石塚博). Японск. пат. 73, 17.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 15, 10994 (англ.)]

Смесь паров $TiCl_4$ с H_2, полученную при пропускании H_2 (40 *л*) через нагретый до 90° $TiCl_4$ (100 *мл*), пропускали в футерованную углеродом электрич. дуговую печь при 2300°. Продукт извлекали вблизи углеродного электрода вместе с футеровкой и затем промывали. Выход TiC 64,5—70,5%. Г. Рабинович

63915 П. **Способ получения мононадсерной кислоты** (Process for the manufacture of permonosulphuric acid) [Stevensons (DYERS), Ltd]. Англ. пат. 738407, 12.10.55

H_2O_2 (1 объем) смешивают непрерывно с конц. H_2SO_4 (3—4 объема); полученную смесь мононадсерной к-ты (I), H_2SO_4, воды и H_2O_2 охлаждают для торможения дальнейшей р-ции и немедленно разбавляют водой до конц-ии I$\leqslant$15%. Для начала р-ции т-ра должна достичь т-ры$\geqslant$50° за счет тепла, выделяющегося при разбавлении H_2SO_4; при применении H_2SO_4 с конц-ией $<$88%, напр. 76—88%, необходим подвод тепла извне. Для протекания р-ции необходимо обеспечить повышение т-ры смеси в течение нескольких секунд (перед охлаждением). При конц-ии H_2O_2 $<50\%$ смешение можно производить в холодильнике. Разбавление можно производить, подавая охлажд. смесь в бак с водой и льдом или подавая насосом воду в нижнюю часть водяного холодильника; можно также применять 2 холодильника, из них 2-й — для разбавления. Для разбавления надо применять умягченную воду. Продукт содержит (в %): I <15 (2,8—15), H_2O_2 <15 (0,2—1,1), H_2SO_4 <25 (4,8—13), остальное вода. Продукт применяется для беления. Г. Рабинович

63916 П. **Способ получения солей металлов.** Холл (Method of preparation of metal salts. Hall James D.). Пат. США 2716588, 30.08.55

При обработке обычно коррозионностойкого сплава (в виде стружки, проволоки и т. п.) водн. р-ром сильной к-ты (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, HF, HNO_3, HCO_2H, CH_3CO_2H) и пропускании через р-р SO_2 при т-ре от 80 ÷ 100° до т-ры кипения, в р-ре быстро образуется соль (или соли) металла, электродный потенциал (ЭП) которого выше ЭП Н, и осадок сульфида металла, ЭП которого ниже ЭП Н. При аналогичной обработке металла, ЭП которого выше ЭП Н. металл переходит в р-р, а SO_2 восстанавливается в S. В некоторых случаях для ускорения р-ции целесообразно продувать через р-р также и воздух. Примеры: из Ni-Cu-сплава можно получить $NiSO_4$ и CuS, из Co-Cu-сплава — Co-соль и CuS, из Cr — Cr-соль и S, из Ni — Ni-соль и S, из Co — Co-соль и S и др. Г. Рабинович

63917 П. **Способ получения цианамидов металлов.** Сакаи, Аихара (金属シアナミドの製造方法. 坂井正親, 相原昭彦) [信越化學工業株式會社, Нобукоси

кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8020, 7.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 13990 (англ.)]

Водный р-р (132 *л*), содержащий H_2CN_2 (3,5 *кг* на 100 *л*), обрабатывают 300 *л* р-ра, содержащего $NiSO_4$ (5,2 *кг* на 100 *л*), затем вводят NH_3 (газ) до pH 7,5—8,5, нагревают 1 час при 25—35° и получают 8,5 *кг* $NiCN_2$, содержащего 33,2% Ni. Аналогично получают цианамиды других металлов. Чистый водн. р-р H_2CN_2 получают, обрабатывая CO_2 водн. суспензию $CaCN_2$ для осаждения $CaCO_3$ и удаления сульфидов в виде H_2S (а также с помощью $Pb(NO_3)_2$ с удалением сульфидов в виде нерастворимого PbS); затем добавляют минер. к-ту до pH 5—7. Г. Рабинович

См. также: Удаление HCN из каменноугольного газа 64348

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63918 П. Люминесцентные составы. Аоки, Банно (螢光體. 青木米作, 伴野正美) [株式會社日立製作所, Кабусики кайся хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 67, 17.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 14, 9886 (англ.)]

$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 1{,}6CdF_2$ 93 ч. полученый из $Ca_3(PO_4)_2$ 930 ч. и CdF_2 240 ч. нагреванием в течение 5 час. при 1100°, смешали с Sb_2O_3 7 ч. и нагревали 2 часа при 1050° в атмосфере N_2; получили состав, дающий зеленовато-белую люминесценцию. Г. Рабинович

63919 П. Способ получения люминесцентного состава, содержащего кальцийортофосфат, активированный таллием и марганцем. Фукумото, Матида (タリウム.マンガン賦活.正燐酸カルシウム螢光體の製造法 福本務町田光作)[日立螢光ランプ株式會社. Хитати кэйко ранцу кабусики кайся]. Японск. пат. 71, 10.01.56 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 3298 (англ.)]

Смесь, содержащую (в ч.): $CaHPO_4$ 100, $CaCO_3$ 35, $TlHSO_4$ 15, $MnHPO_4$ 7, нагревают 1 час при 1050° в атмосфере N_2. Продукт промывают водой при 100° и сушат при 330°. Г. Рабинович

63920 П. Способ получения люминофора (Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoffes) [The General Electric Co. Ltd.]. Пат. ФРГ 948632, 6.09.56

Люминесцентное в-во (ЛВ), которое применимо в люминесцентных лампах и для изготовления экранов электронно-лучевых и рентгеновских трубок, получают прокаливанием в восстановительной атмосфере $Sr_2P_2O_7$ с активатором — Sn (I) или Sn и Mn (II). ЛВ, активированное I, имеет синее свечение с очень коротким послесвечением. В зависимости от конц-ии Mn в II цвет свечения изменяется от синего через светло-синий, белый до розового (5% Mn). Содержание I 0.001 — 10 вес. % (1—2%). Для шихты смешивают $Sr_2P_2O_7$ (или соединения, образующие $Sr_2P_2O_7$ при прокаливании) и соли Sn и Mn или совместно осаждают из р-ра солей Sr, Sn и Mn р-ром $(NH_4)_2HPO_4$ (III) или смешивают $SrCO_3$, III и соли Sn и Mn. Яркость свечения улучшается при избытке P_2O_5, который добавляется перед прокаливанием в виде III. Исходные в-ва должны быть высокой степени чистоты. Пример. 267 *г* $SrCl_2$ и 6,6 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 *л* воды, затем 136 *г* III растворяют в 1 *л* воды. Оба р-ра нагревают до 60°, соединяют вместе, перемешивают 5 мин. и оставляют стоять 30 мин., затем промывают 10 раз дистил. водой и сушат при 200°. К размолотому порошку добавляют 6—8% III. Прокаливание ведут в 3 стадии (с промежуточным размолом продуктов): 1 час на воздухе при 1000°, 0,5 часа в атмосфере H_2 при 1000° и 0,5 часа на воздухе при 900°. М. Шапочник

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

63921. Соображения о выборе исходного материала для контактных катализаторов. Часть II. Поведение и свойства полупроводниковых катализаторов. Блок (Gesichtspunkte zur Werkstoffauswahl bei Kontaktkatalysatoren. Teil II. Verhalten und Eigenschaften von Halbleiterkatalysatoren. Block Jochen), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 3, 127—137 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор работ, касающихся изучения контактных масс, применяемых при гетерог. катализе, с точки зрения их полупроводниковых свойств. Установлено, что те полупроводниковые катализаторы, в которых преобладают металлич. свойства (*n*-проводники), наиболее пригодны для проведения акцептор-реакции (каталитич. р-ции, при протекании которых на поверхности катализатора образуются анионы реагирующих в-в). К *n*-проводникам относятся ZnO, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, CdO, SnO_2, WO_3, V_2O_5, Ag_2S, CdS, NiS, CdSe и SnSe. Полупроводниковые катализаторы с преобладанием металлоидных свойств (*p*-проводники) рекомендуется применять для проведения донатор-реакций (каталитич. р-ции, при которых на поверхности катализатора образуются катионы реагирующих в-в). К *p*-проводникам относятся NiO, Cu_2O, CoO, FeO, Bi_2O_3, Tl_2O, MoO_3, Pr_2O_3, SnS, MoS_2, Bi_2S_3 и CuS. Дается объяснение механизма гетерог. катализа, который рассматривается как результат изменения взаимного расположения электронов в в-ве катализатора вследствие перехода электронов от катализатора к реагирующим в-вам или наоборот. Скорость этой стадии каталитич. процесса является определяющей для процесса в целом. Рассмотрен механизм различных типов каталитич. р-ций: окисления, гидрирования, расщепления и обменного разложения и даны рекомендации по выбору катализатора. Показано, что все типы каталитич. р-ций могут быть подразделены на две категории — донатор- и акцептор-реакции. Сделана попытка установить зависимость между свойствами в-ва катализатора и его каталитич. активностью. Библ. 85 назв. Часть I см. РЖХим, 1957, 23763. Н. Баскина

63922. Сорбционные свойства активированных углей, полученных из промышленных отбросов. Активация и адсорбционные свойства угля, полученного из скорлупы местных орехов. Абаби, Попа (Fenomenul de adsorbţie la cărbunii activi obţinuţi din reziduuri industriali). (Asupra activării şi comportării la adsorbţie şi desorbţie a cărbunilor activi obţinuţi din coji de nucă indigenă. Ababi V., Popa Angela), An. stiinţ. Univ. Iaşi. Sec. I 1955, 1, № 1-2, 353—368; 369—386 (рум.; рез. русск., франц.)

Путем изучения адсорбции из водн. р-ров органич. к-т, фенола, метиленового голубого и конго красного определена структура углей, полученных из отбросов пивоваренного производства (I) и скорлуп местных орехов (II). Угли подвергались активации при различных т-рах (700—950°) и времени активации (от 10 сек. до 1 часа 40 мин. для I и от 10 мин. до 12 час. для II). Показано, что при умеренных условиях активации (кратковременная активация при 800°) образуются микропоры, а при более высокой т-ре и большей продолжительности активации — макропоры. Активация при помощи H_3PO_4 и H_2CO_3 привела к получению углей с микропористой структурой, способных адсорбировать газы и растворенные в-ва с относительно малым мол. весом. Показано, также, что зола осложняет процесс адсорбции, блокируя поры и реагируя с адсорбированным в-вом. Для углей II изучена также

динамика десорбции в зависимости от кол-ва адсорбированного в-ва, природы р-рителя и скорости его прохождения. И. Гуревич

63923 П. Методы изготовления сферических тел (Methods for producing spherical bodies) [Gastechnik Ges.]. Англ. пат. 709752, 2.06.54

Сферические тела (наполнители) однородного размера для заполнения адсорбционных и промывных башен, сосудов для каталитич. р-ций и т. п. изготовляют из водн. пасты, неорганич. материалов (окислы, карбонаты, соли металлов) или активного угля с глиной, гипсом (гель кремнекислоты, $Al(OH)_3$ и т. п.) прессованием этой пасты в виде бруска. Последний проходит через конвейер, где разрезается на отдельные куски, падающие в рифленые вальцы, где им придается заданная форма. Оба валка делаются из Al и могут быть одинакового диаметра, но вращаться с различной скоростью, или — различного диаметра и вращаться с одинаковой скоростью; скорость одного из валков может регулироваться. Валки почти не соприкасаются между собой. Выемки на вальцах могут иметь форму полусферы, V-образную и трапециодальную. Нагрев валков индукционный. В массу могут быть добавлены опилки, торф и пемза. А. Полинковская

63924 П. Усовершенствованный способ получения шариков алюмосиликагеля. Кувата, Сугихара (球狀珪酸アルミニウムゲルの製造方法の改良. 桑田免, 菅原勇次郎). Японск. пат. 8019, 7.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 8101 (англ.)]

10%-ный водн. р-р (250 *мл*) Na-силиката обрабатывают 60 *мл* 27%-ной H_2SO_4 и получают золь с pH 2,6. Золь обрабатывают 15 *мл* р-ра основного Al-сульфата (100 *г* содержат 10 *г* Al_2O_3, мол. отношение $SO_3 : Al_2O_3 = 1{,}2 : 1$), оставляют стоять 10 час., а затем выливают на проволочную сетку, покрытую водоотталкивающим в-вом, и пропускают снизу NH_3 (газ). Полученные частицы имеют сферич. форму. Г. Рабинович

63925 П. Способ изготовления катализатора. Огожалый (Procédé de fabrication d'un catalyseur. Ogorzaly Henry J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1111137, 22.02.56

Смешивают 290 *л* р-ра Na_2SiO_3, уд. в. 1,043, содержащего 4,4% SiO_2, и 21,5 *л* 40%-ной H_2SO_4 (pH смеси ~4,6). Р-р оставляют стоять на 12 мин. при 38° (время коагуляции ~ 21 мин.) и затем прибавляют 151 *кг* 21%-ного р-ра $Al_2(SO_4)_3$, содержащего свободную H_2SO_4 (pH смеси снижается до 1,2). Далее при постоянном помешивании прибавляют 47 *кг* 28%-ного NH_4OH. Получают осадок гидрогеля SiO_2 и продуктов взаимодействия $Al_2(SO_4)_3$ с SiO_2 в виде взвеси (pH 7,2). Осадок фильтруют, промывают водой, сушат при 132°, размельчают до величины зерен 0,8 *мм* и снова промывают 1%-ным р-ром NH_4OH или смесью 2%-ного Na_2CO_3 и 2%-ного $(NH_4)_2SO_4$. Состав катализатора, промытого NH_4OH (в %): Al_2O_3 38,7; SO_4 0,19; Na_2O 0,046; летучие продукты (при 925°) 28,3. Катализатор применяется для конверсии углеводородов. Ю. Михайленко

63926 П. Производство катализаторов на носителях. Ридл (Manufacture of supported catalysts. Riedl Fredrick J.) [Universal Oil Products Co]. Пат. США 2739132, 20.03.56

Для произ-ва катализаторов (К), содержащих Al_2O_3 и окисел металла (W, V, Mo, Cr, U, Ta, Mn, Ti, Zr, Hf и Th), смешивают соответствующую надкислоту с Al_2O_3 и нагревают смесь до т-ры ~200—650° для превращения надкислоты в соответствующий окисел. Р-ры надкислоты готовятся растворением соединения соответствующего металла в H_2O_2. К, содержащие окисел Mo, могут содержать еще окисел Co. Прокаленный К может быть подвергнут сульфидированию для превращения окислов в сульфиды. Al_2O_3 может содержать связанный галоген. В. Шацкий

63927 П. Структура катализатора и аппарат. Гудри, Эйди (Catalytic structure and apparatus. Houdry Eugene J., Adey Wilfred M.) [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США, 2731541, 17.01.56

Предлагаются аппарат для катализа и способ получения эффективной структуры катализатора. Аппарат состоит из ряда секций, каждая из которых представляет собой плоскую двойную спираль из проволоки, обладающей определенным электрич. сопротивлением (лучше всего из нихрома), причем между спиралями имеется прокладка из непроводящего материала (слюды). Спираль, связанную с источником электрич. тока, помещают в керамич. держатель цилиндрич. формы, снабженный для уменьшения тепловых потерь внешним слоем из теплоизолирующего материала (спец. стекло, асбест и пр.). Реагирующие в-ва поступают в аппарат через один из концов цилиндра, проходя над нагреваемыми током спиралями. Роль катализатора играет тонкая прочная поверхностная пленка, наносимая на проволоку и состоящая из трудновосстанавливаемой неорганич. окиси (Al_2O_3, BeO, ThO_2, MgO, ZrO_2 и их смесь) в каталитически активной форме, которая получается в результате дегидратации гидратированной формы с последующим прокаливанием ее до т-ры красного каления; пленка имеет внутренние поры и большую площадь поверхности. Каталитич. действие пленки повышается при насыщении последней небольшим (0,5—2,0% к весу окислов) кол-вом тонкораздробленного порошка металлов: Pt, Rt, Pd, Ag, Co, Ni, Cr, Cu и их смесей. Толщина пленки 0,0025 + 0,15 *мм* (0,0075—0,0375 *мм*); пленка должна обладать также изолирующими свойствами для предотвращения короткого замыкания в случае соприкосновения спиралей Д. Трифонов

63928 П. Способ приготовления катализаторов для расщепления метана. Меркель (Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Methanspaltung. Merkel Heinrich) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944187, 7.06.56

Катализатор для расщепления CH_4 посредством O_2 (воздуха) или H_2O-пара приготовляют измельчением сырого магнезита до размера < 8 *мм* (2—4 *мм*) с последующим прокаливанием его до содержания CO_2 в остатке ~1—15%; затем на этот носитель наносят известным способом активный металл (Fe, Co, Ni). В. Шацкий

63929 П. Регенерация отработанного активированного угля путем растворения силикатов. Кодзима (珪酸塩分離による廢 藥活性炭の再生方法. 小島勝良) [打出工業株式會社, Кодзима Кацуёси, утидаси когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7465, 15.11.54

Отработанный активированный уголь (1 *кг*), содержащий (в %): H_2O 65,5, C 25,5, в-в, не растворимых в HCl (к-те) (силикатов), 6,9, в-в, растворимых в HCl (к-те) (Fe, Ca и т. д.), 1,8 и органич. в-в 0,6, кипятят 20 мин. в 4 *л* воды и 90 *мл* 38%-ной HCl (к-ты), затем отфильтровывают остаток. Последний кипятят 15 мин. с 200 *мл* 60%-ной HF, 60 *мл* 38%-ной HCl и 1,6 *л* воды, добавляют 2 *л* горячей воды, промывают 2 *л* горячей воды до достижения фильтратом pH 4, затем промывают разб. р-ром K_2CO_3 и водой до pH 6, сушат при 130—180° с получением 235 *г* регенерированного угля, имеющего обесцвечивающую способность 97,5% и содержащего 1,4% общей золы и 0,04% Cl. Из находящейся в отходящей жидкости H_2SiF_6 извлекают HF и возвращают ее в цикл. Г. Рабинович

См. также: Катализатор для конверсии окиси углерода в водяной газ 64346. Плавленые железные катализаторы синтеза спиртов 63132, 63133. Активный уголь — коллактивит 64892

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

63930. **Получение фосфорного удобрения из отходов гидрометаллургии. Черняк А. С.,** Цветн. металлы, 1957, № 3, 58—59

Приведены результаты полузаводских опытов по получению преципитата (П) из бросовых р-ров гидрометаллургич. произ-в. Преципитирование р-ров, содержащих 19—40 *г/л* P_2O_5, проводили при 40° известковым молоком, содержащим ~ 100 *г/л* CaO. П содержал (в %) ~30 P_2O_5 общей, ~ 21,6 P_2O_5 усвояемой, ~ 13 SO_3, ~7,2 Al_2O_3, ~ 6,5 FeO, ~ 13,2 Fe_2O_3 и др. Полевые опыты показали, что на почвах, не насыщ. основаниями, этот П не уступает по эффективности суперфосфату. Е. Бруцкус

63931. **Нитрофосфаты. Линник Е. Ф.,** Сб. ин. с.-х. информ., 1957, № 4, 3—7

Обзор. Применение нитрофосфатов. Библ. 12 назв. Н. Ширяева

63932. **Микроэлементы в питании растений и их влияние на урожай. Уоллес** (Trace elements in plant nutrition. With special reference of crops. Wallace T.), Fertil. and Feed. Stuffs J., 1957, **46**, № 6, 243—244, 247, 250 (англ.)

Обзор. Значение, методы применения, необходимые дозы и эффективность микроудобрений, содержащих Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo и Cl. Е. Бруцкус

63933. **К вопросу использования отходов углеобогатительных фабрик в сельском хозяйстве в качестве удобрений. Менковский М. А., Гусева З. Л.,** Сб. научн. работ. Моск. горн. ин-та, 1957, вып. 1, 15—22

Приведены данные о содержании общего и нитратного N, P_2O_5, K_2O и микроэлементов (Mn, B, Cu и Zn) в отходах химико-гравитационного обогащения некоторых углей. Ввиду наличия в отходах до 1,2% общего N они могут представлять интерес для сельского хозяйства. Е. Бруцкус

63934 С. **Минеральные фосфаты кальция. Спектрофотоколориметрическое определение фосфорной кислоты** (Engrais. Phosphates de calcium minéraux. Desage spectrophotocolorimétrique de l'acide phosphorique.). Франц. стандарт. FD, U n° 41—002: 1956 (франц.)

63935 С. **Технические условия на необработанную костяную муку** (Specification for fone-meal, raw.). Инд. стандарт, IS, 853: 1955 (англ.)

63936 П. **Способ получения смешанного удобрения. Биго** (Förfarande för framställning av blandgödselmedel. Bigot B. C. G.) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Шведск. пат. 154443, 15.05.56

Способ получения смешанного удобрения обработкой природного фосфата (ПФ) HNO_3 с последующим насыщением реакционной массы (РМ) NH_3 для превращения $Ca(NO_3)_2$ в NH_4NO_3 отличается тем, что после достижения РМ pH 4 в нее вносят добавку солей щел. металлов и слабой к-ты или солей, обладающих буферным действием и образующих с Ca комплексные ионы, напр. полифосфаты, пирофосфаты, гексаметафосфаты, полисиликаты и метасиликаты щел. металлов в кол-вах 0,05—2,0% от веса ПФ. Пример. 307 *кг* ПФ, содержащего 33,5% P_2O_5, обрабатывают 540 *кг* 50%-ной HNO_3, осаждают дикальцийфосфат введением в РМ 38,5 *кг* NH_3 и добавляют по 0,6 *кг* триполифосфата и метасиликата Na; затем вводят 44,5 *кг* CO_2 и 34,4 *кг* NH_3. Через 1,5 часа после введения CO_2 и NH_3 добавляют 250 *кг* KCl, содержащего 60% K_2O. После сушки получают 1 *т* гранулированного удобрения с содержанием (в %): нитратного N 6, аммиачного N 6, P_2O_5 общей 10,3, P_2O_5 цитратнорастворимой 10 и K_2O 15. К. Герцфельд

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

63937. **Последние достижения в области инсектицидов. Дженкинс** (Recent advances in insecticides. Jenkins C. F. H.), Austral. Sugar J., 1956, **48**, № 7, 545, 547 (англ.)

Обзор форм применения и токсич. свойств инсектицидов для теплокровных и насекомых. К. Швецова-Шиловская

63938. **Новое в борьбе с вредителями. Спир** (Recent developments in pest control. Spear Philip J.), Farm Chemicals, 1956, **119**, № 11, 42—44 (англ.)

Излагаются организационные вопросы и некоторые рекомендации по борьбе с вредителями строений, промышленных сооружений и т. п. и с устойчивыми к инсектицидам тараканами. Л. Бочарова

63939. **Достоинства и недостатки новых инсектицидов. Судзуки** (新しい殺虫剤の功罪. 鈴木猛), 公衆衛生, Косю эйсэй, J. Public Health, 1956, **19**, № 5, 15—20 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв. Ю. Баскаков

63940. **Оценка защиты урожая с помощью ядохимикатов. Мартин** (Crop protection with pesticides evaluated. Martin Hubert), Farm Chemicals, 1956, **119**, № 11, 54—57 (англ.)

Рассматриваются механизм действия инсектицидов, устойчивость к ним вредителей и возбудителей болезней растений, а также возможность использования токсинов патогенных грибов и антибиотиков для защиты урожая. Л. Бочарова

63941. **Новые инсектициды, применяемые в овощеводстве и виноградарстве. Попович** (Insecticide noi folosite în horticultură şi viticultură. Popovici Lucia), Gradina, via şi livada, 1956, **5**, № 12, 19—22 (рум.)

63942. **Экономическая эффективность химической борьбы с вредными насекомыми. Рукавишников Б. И.,** Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 1, 43—45

Обзор иностранной литературы. А. Грапов

63943. **Опыт применения гексахлорана в борьбе с чесоткой овец. Говорухин В. П.,** Тр. Ставропольск. краевой н.-и. вет. ст., 1956, **3**, 190—205

63944. **Акарицидные свойства препарата «Ром и Хас FW-293». Баркер, Мон** (Acaricidal properties of Rohm and Haas FW-293. Barker John S., Maughan F. B.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 458—460 (англ.)

Акарицид FW-293 $(n\text{-}ClC_6H_4)_2C(OH)CCl_3$ (I) активен для борьбы с *Metatetranychus ulmi* (Koch) и *Tetranychus telarius* (L.) в конц-ии 24,2—48,4 *г/л*. Препарат в виде эмульсии более эффективен, чем смачивающийся порошок I. Применение I в ранний период (27 мая) дает защиту от клещей в течение 14 недель, т. е. почти на весь сезон. 2-кратное применение I в ранний и поздний сроки (27 мая и 29 июня) дает полную защиту урожая на весь сезон. Однократное применение I в поздний период (29 июня) дает удовлетворительные результаты. Токсичность I для белых крыс LD_{50} при оральном введении составляет 0,73±0,09 *г/кг*. Л. Вольфсон

63945. **Физико-химическое изучение обработки овечьей шерсти инсектицидами. VII. Влияние реакции катионных смачивателей с шерстью на устойчивость эмульсий и суспензий. Аддисон, Фермидж** (Physico-chemical studies on the application of insecticides to sheep fleece. VII. The influence of cationic

wetting agent-fleece reactions on the stability of emulsions and suspensions. A d d i s o n C. C., F u r m i d g e C. G. L.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 4, 281—290 (англ.)

Изучены устойчивость разб. водн. эмульсий ксилола и водн. суспензий ДДТ в присутствии смачивателей (соли C_{12}—C_{18}-алкилпиридиния) и изменения в устойчивости, вызванные добавлением к такого рода дисперсным р-рам образцов овечьей шерсти. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 29418. Ю. Баскаков

63946. Изучение почвенной популяции 1. Эффективность культивации и обработка инсектицидами. Ш и л с (Soil population studies. I.— The effects of cultivation and treatment with insecticides. S h e a l s J. G.), Bull. Entomol. Res., 1956, **47**, № 4, 803—822 (англ.)

Изучалось влияние 2%-ных дустов ДДТ (75—80% *n,n'*-изомера) и ГХЦГ (13% γ-изомера) при совместном и раздельном внесении их в почву на представителей типа членистоногих *Collembola* и *Mesostigmata*. ДДТ не оказал отрицательного действия на *Collembola* (на обработанном участке численность *Collembola* по сравнению с контролем составила 110%) и был токсичен для *Mesostigmata*. ГХЦГ токсичен для *Collembola* и *Mesostigmata*, только в одном случае отмечено через 17 месяцев после обработки почвы ГХЦГ восстановление численности *Collembola*. Смесь ДДТ и ГХЦГ менее токсична *Collembola*, чем ДДТ, видимо, в этой смеси ДДТ снижает токсич. действие ГХЦГ, для *Mesostigmata* смесь ГХЦГ и ДДТ токсична. Л. Бочарова

63947. Уничтожение луковой мухи при помощи альдрина. В у д в и л л (Combating bulb fly with aldrin. W o o d v i l l e H. C.), Grower, 1957, **47**, № 1, 38—39 (англ.)

Для предотвращения повреждения луковой мухой рекомендуется погружать луковицы лука на 15 мин. в 0,2%-ный р-р альдрина (I) или дильдрина (II), 0,5%-ный р-р хлордана (III) или 0,12%-ный р-р гептахлора (IV). Максим. повреждение луковиц мухой при обработке I и II 2%, III 1,8%, IV дает полную защиту. В-ва не вредят растениям, не изменяют сроков цветения и облиственности. Дана стоимость обработки и метод приготовления р-ров. Использованный метод обработки значительно более эффективен, чем обработка сильнораз6. р-рами III (0,0225%) и IV (0,005%) при нагревании. К. Швецова-Шиловская

63948. Опыты по борьбе с личинками на военно-морской базе в Сингапуре. К о л л и н с (Experiments in larvae control in H. M. Naval Base, Singapore. C o l l i n s C. P.), J. Roy. Naval Med. Serv., 1956, **42**, № 4, 148—166 (англ.)

В соответствии с местными условиями проведены опыты по определению эффективности противомалярийного масла, керосина, ДДТ и дильдрина против комаров. Установлено, что у личинок *Culex fatigans* развивается устойчивость к дильдрину в течение 5 месяцев его применения. Е. Гранин

63949. Дильдрин и эндрин для борьбы с устойчивыми к ДДТ картофельными земляными блошками. К р и н г (Dieldrin and endrin for control of DDT-resistant potato flea beetles. K r i n g J a m e s B.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 557—558 (англ.)

Дильдрин (I), эндрин (II) и ДДТ испытаны против *Epitrix cucumeris* (Harr.) в виде смачивающихся порошков. I и II эффективны в конц-иях 0,99 и 0,28 *кг/га* соответственно. Л. Вольфсон

63950. Обработка семян для борьбы со шведской мухой на посевах овса. Ф и д л е р, У э б л и (Seed dressings for the control of frit fly in oats. F i d l e r J. H., W e b l e y D. P.), Nature, 1956, **178**, № 4548, 1480 (англ.)

Семена овса, предварительно протравленные ртутноорганич. фунгицидом, опудрены γ-ГХЦГ, альдрином и дильдрином (0,6, 1,2 и 2,4 *мг* на 1 *г* семян). В мелкоделяночных опытах наименьший процент поврежденных личинками всходов и наибольший урожай получены в варианте с дильдрином. В присутствии Hg γ-ГХЦГ и альдрин могут быть фитотоксичны. Л. Бочарова

63951. Испытание новых препаратов для предпосевной обработки семян сахарной свеклы. Г а р К. А., Г р а н и н Е. Ф., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 1, 46

Для борьбы со свекловичным долгоносиком (СД) методом предпосевной обработки семян сахарной свеклы изучены хлориндан, гептахлор, альдрин (I), дильдрин, изодрин (II) и эндрин (III). Наилучшие результаты показали II, III и I, давшие в дозах 4 и 8 *г* на 1 *кг* семян (через 1,5 суток) смертность жуков СД (в %): 90 и 94, 73 и 87, 78 и 77 соответственно. А. Грапов

63952. Судьба альдрина и дильдрина в теле животных. Б а н н, Д е - Ч и н о, Э р л, С у н ь Ю н ь - б э й (The fate of aldrin and dieldrin in the animal body. B a n n J a m e s M., D e C i n o T h o m a s J., E a r l e N o r m a n W., S u n Y u n - P e i), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 11, 937—941 (англ.)

Изучен метаболизм альдрина в теле животных: крупный рогатый скот, свиньи, овцы, крысы и домашняя птица. Аналитич. данными, полученными различными методами (колориметрич. биометод, определение общего органич. Cl и ИК-спектроскопия), показано, что альдрин легко и почти полностью превращается в дильдрин независимо от способа введения его в организм (орально или путем подкожных инъекций), а дильдрин не претерпевает в теле животных никаких изменений и сохраняется в первоначальном виде. Л. Вольфсон

63953. Байер 17147 — новый перспективный инсектицид для борьбы с насекомыми, повреждающими хлопчатник. Р е й н у о т е р (Bayer 17147 a promising new insecticide for cotton insect control. R a i n w a t e r C. F.), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 2, 32—33, 107 (англ.)

Новый фосфорорганич. инсектицид Байер 17147 O,O-диметил S-(4-оксобензотриазин-3-метил)-дитиофосфат (I) в дозах 0,28—0,84 *кг/га* эффективен в борьбе с тлями, клещами, розовым червем и хлопковым долгоносиком. Против последнего и хлопковой совки целесообразно применять смесь I с ДДТ. Ю. Фадеев

63954. Новый инсектицид «дитион». Г а л ь б ь я т и (Il «Dition», nuovo insetticida per uso civile. G a l b i a t i F.), Riv. malariol., 1956, **35**, № 1-3, 59—71 (итал.; рез. англ.)

Описан фосфорорганич. инсектицид «дитион», O,O-диэтил-3,4-тетраметиленкуморил-7-диофосфат, т. пл. 88—88,5°, LD_{50} для мышей 1850 *мг/кг*, собак 400 *мг/кг*, кроликов 450 *мг/кг*, применяемый в виде пасты для обработки жилых помещений для уничтожения устойчивых комнатных мух. К. Швецова-Шиловская

63955. Строение и инсектицидная активность некоторых замещенных диэтилфенилфосфатов. Ф у к у т о, М е т к а ф (Stucture and insecticidal activity of some diethyl substituted phenyl phosphates. F u k u t o T. R., M e t c a l f R. L.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 11. 930—935 (англ.)

С целью изучения зависимости между активностью и строением синтезировано 24 замещ. диэтилфенилфосфата, определены: степень угнетения холинэстеразы, зависимость свойств от подвижности P—O—C—(ароматич.) связи, ИК-спектр и константа σ Хамметта. Для неописанных в-в приведены: заместитель в фенильном ядре, т. кип. в °C/0,05 *мм*, $n^{25}D$: *м*-NO_2, 140/0,1, 1,4972; *n*-CN (I), 103, 1,4920; *м-трет*-C_4H_9, 110, 1,4770; *м*-CH_3O, 114—118, 1,4842; *n*-CH_3O, 114, 1,4861; *n*-CH_3S (II), 131—133, 1,5254; *n*-CH_3SOCH_3, 165, 1,5146;

n-SO_2CH_3, 185, 1,5028; *n*-CHO, 130, 1,5002; *м*-$(CH_3)_2$ N 135, 1,5100. Для всех соединений определены конц-ии вызывающие 50%-ное торможение холинэстеразы мозга мух и LD_{50} для *Metatetranychus citri* (McG), *Heliothrips haemorrhoidalis* (Bouche) *Musca domestica* L. Установлено, что за некоторыми исключениями в виду замещ. диэтилфенилфосфатов существует прямая зависимость между угнетением холинэстеразы, токсичностью для насекомых, гидролизуемостью связи Р—О—С и константой σ Хамметта. Наиболее эффективны I и II и их продукты окисления — сульфоксиды и сульфоны. К. Швецова-Шиловская

63956. Препараты, испытанные против сосущих вредителей хлопчатника. Флягина А. В., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 1, 47

Для борьбы с сосущими вредителями хлопчатника испытаны фосфорорганич. препараты и хлорированные терпены. Карбофос обеспечивает 50%-ную смертность бахчевой тли (БТ) и паутинного клещика (ПК) в конц-ии 1 и 5 *г*/10 *л*; 100%-ную — 2 и 20 *г*/10 *л*; хлортен (I) дает 50%-ную смертность БТ и ПК в конц-ии 10 *г*/10 *л* и 100%-ную смертность БТ в конц-ии 50 *г*/10 *л*. Концентрат I с ДДТ по сравнению с 15%-ным метафосом менее эффективен по отношению к акациевой тле в 30, к ПК — в 20 и к БТ — в 10 раз. В полевых условиях токсичность 65%-ного фотохим. хлорфена (II) падает через 5 дней до 90%, через 10 дней — до 72,6%; а темнового II соответственно — до 55,7 и 50,0%; 65%-ного I — до 93,0 и 75,3%; 65%-ного I + ДДТ — до 75,1 и 47,8%; 65%-ного полихлорпиннена — до 65,8 и 66,9%; 65%-ного полихлоркамфена — до 85,6 и 78,5%; вофатокса — до 77,0 и 10,0%; 30%-ного тиофоса (эталон) — до 91,5 и 51,0%. А. Грапов

63957. Изучение и испытание новых инсектицидов для борьбы с вредителями плодоводства в Советском Союзе. Гар (Entwicklung und Prüfung neuer Insektizide in der Sowjetunion zur Bekämpfung der Obstbaumschädlinge. Gar K. A.), Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzdienst, 1956, **10**, № 11, 223—227 (нем.)

Для борьбы с вредителями садовых и огородных культур в СССР за последние годы изучены препараты хлортена (хлорированного борнилхлорида), хлорфена (хлорированного камфена), эфирсульфоната, тиофоса, октаметила, меркаптофоса и ДДТ. А. Грапов

63958. Борьба с *Bdellonyssus sylviarum* (C. и F.) и двумя видами вшей на домашней птице. Гофман (Control of the northern fowl mite and two species of lice on poultry. Hoffman Robert A.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 347—349 (англ.)

Установлена эффективность обработки белых леггорнов в лабор. условиях 1%-ным линданом, 5%-ным лаузетоней, Байер 21/199, Байер Л 13/59 (I), препаратом 4124, хлортионом (II) и малатионом (III) в дозах 3—5 *г* на птицу против *B. sylviarum* (C. и F.). I, II и III можно применять и в виде 2,5%-ных дустов. 5%-ный ДДТ в этих условиях не эффективен. Дусты, содержащие ⩾0,5% III дают полную защиту от *Menacanthus stramineus* (Nitz.) и *Menopon gallinae* (L.) на птицах, содержащихся в индивидуальных клетках. Эффективность обработки III против *B. sylviarum* составляет⩾30 дней. В полевых условиях установлена также эффективность борьбы с этим объектом путем опрыскивания 0,25—0,5%-ными эмульсиями III в дозе 25 *мл* на птицу. Л. Вольфсон

63959. Испытание новых препаратов против проволочных червей в Англии и Америке. Яхонтов В. В., Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 4, 53

Обзор. Библ. 3 назв. И. Мильштейн

63960 Инсектицидное опрыскивание образцов ткани. Морленд (Spraying cloth patches with fabric protectants. Moreland C. R.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 570—571 (англ.)

Образцы ткани (ОТ) (100%-ная шерсть) обрабатывали инсектицидами равномерно с двух сторон в спец. камере Ботимера. Давление при опрыскивании поддерживалось в пределах 0,42 ± 0,035 *кг/см²*. Обработка ОТ проводилась 5 дозами препарата — 10; 20; 30; 40 и 50 *мг* на каждый ОТ при 8 повторениях. Установлено, что обработка ОТ в камере дает более равномерное нанесение инсектицида (расхождение в параллельных опытах составляло ± 2 *мг*), чем при обработке на конвейерном столе. Б. Акимов

63961. Сохранение эмульсий репеллентов в местах применения. Гердинг, Сперандио, Кристиан (The retention of an insect repellent in emulsified bases at the site of application. Gerding Paul W., Sperandio Glen J., Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 9, 574—577 (англ.)

С помощью радиоактивных препаратов изучены остатки репеллентов на коже лошади в 3 эксперим. условиях: обычных, при слабом опрыскивании водой и в условиях, благоприятствующих испарению. Изучены остатки NaJ, CHJ_3 и диметилфталата (I), применяемых в виде эмульсий типа масло — вода (МВ) и вода — масло (ВМ). В обычных условиях эмульсии МВ NaJ лучше сохраняются, чем эмульсии ВМ. В условиях опрыскивания водой наблюдается обратная зависимость. При усиленном испарении лучше сохраняются эмульсии NaJ типа ВМ. Для CHJ_3 получен в этих условиях противоположный результат. Эмульсия ВМ, содержащая 40% I, лучше защищает кожу, чем 40%-ный крем I типа МВ. Разработан улучшенный рецепт крема I, содержащий 15% ацетостеарина. В. Кузнецова

63962. Колориметрическое определение линдана в почвах и сельскохозяйственных культурах. Лихтенстейн, Бек, Шулз (Colorimetric determination of lindane in soils and crops. Lichtenstein E. P., Beck S. D., Schulz K. R.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 11, 936 (англ.)

Метод непосредственного определения линдана (I) в почве и растениях основан на способе Шехтера и Горнштейна (Schechter, M. S., Hornstein J., Anal. Chem., 1952, **24**, 544, 1036—1037). 50 *г* влажной почвы (суглинок) помещают в конич. колбу на 250 *мл*, добавляют 130 *мл* CH_3COOH (II) и кипятят с обратным холодильником (при этом выкипает 30 *мл*). К охлажд. р-ру добавляют 10 *г* Zn и 20 *г* малоновой к-ты II. В случае гумусной илистой почвы к навеске почвы добавляют 150 *мл* II и 5 *г* III, после упаривания II до объема 100 *мл* и охлаждения анализ ведут обычным образом. При анализе растений их промывают теплой водой, затем II для удаления прилипшего I, после чего II отмывают водой. 40 *г* очищ. и нарезанного ломтиками растения помещают в конич. колбу на 250 *мл*, добавляют 130 *мл* II и 5 *г* III. II упаривают до объема 50 *мл*, затем добавляют еще 80 *мл* II и вновь упаривают до 100 *мл*. После охлаждения добавляют 10 *г* Zn и 20 *г* III и анализ ведут обычным путем. При анализе известных кол-в I определяется почти 100% в-ва. Проведены холостые опыты с почвой и растениями (морковь, картофель, горох, капуста, огурцы, бобы и томаты), не содержащими I. В картофеле и томатах, выращенных на суглинистой почве, найдено (в *мг/кг*): 0,125 и 0,2, а на гумусной почве 0,175 и 0,3 I соответственно. Л. Вольфсон

63963. Полярографический метод определения контактного инсектицида эндрина. Нейхаус (Eine polarographische Bestimmungsmethode für das Kon-

taktinsektizid Endrin. Neuhaus K.), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 24, 851—854 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Описан метод полярографич. определения инсектицида эндрина (I). В качестве основного р-ра применяют 0,1 н. р-р KCl (или LiCl) в 50%-ном $(CH_3)_2CHOH$, к которому при применении добавляют равный объем $(CH_3)_2CHOH$. Основные условия определения следующие: т-ра 50°, чувствительность полярографа 1/200, время падения капли 2,5 сек. и напряжение 4,0 *в*. Альдрин, изодрин и дильдрин в этих условиях не мешают определению. Метод можно применять для качеств. и колич. определений. Анализу подвергались 30%-ный препарат I на тальке и эмульсия I. В последнем случае необходимо удалять некоторые компоненты, которые также восстанавливаются на ртутно-капельном электроде. Эти примеси удаляют при помощи Al_2O_3, приготовленной по Брокману. Л. В.

63964. **Химические методы анализа пиретрума. Части I, II. Баррадас** (Chemical aspects of pyrethrum analysis. Parts I, II. Barradas R. G.), Chem. Age, 1956, 76, № 1955, 507—510; 1957, 77, № 1956, 17—20 (англ.)

I. Краткий очерк строения действующего начала цветов пиретрума, обзор и сравнение точности хим. и биологич. методов анализа. Библ. 23 назв.

II. Обзор хим. методов анализа аллетрина. Библ. 17 назв. К. Швецова-Шиловская

63965. **Значение химической защиты растений для питания и опасности, связанные с ней. Грефе** (Bedeutung und Gefahren des chemischen Pflanzenschutzes für die Ernährung. Graefe Gerd), Gordian, 1956, 56, № 1343, 23—25 (нем.)

Обзор. А. Грапов

63966. **Остатки пестицидов после опрыскивания на овощах и фруктах. Хардон, Брюнинк** (Pesticiden in groente en fruit. Hardon H. J., Brunink H.), Voeding, 1956, 17, № 12, 548—556 (голл.; рез. англ.)

Допустимые нормы остатков пестицидов (в *мг/кг*) в Голландии приняты следующие: ДДТ 5, линдан (I) 2,5, дильдрин, альдрин и хлордан 0,1, паратион (II) и диазинон 1, систокс, ТЭПФ, ОМПА, динитро-*о*-крезол и селен-О, цинеб (III) 7. Проводившимся в 1954—1955 гг. анализом проб овощей и фруктов на центральных рынках Амстердама и Хильверсума установлено, что остатки таких наиболее распространенных в Голландии пестицидов, как ДДТ, I, II, III, ртутьсодержащих препаратов и ТМТД, были небольшими. Это объясняется как влиянием климатич. факторов (дождь и солнечный свет), так и хорошо поставленной службой информации и инструктажа потребителей пестицидов, применяющих правильные нормы расхода и соблюдающих установленные сроки обработки до сбора урожая. Ю. Фадеев

63967. **Токсичность фосфорорганических инсектицидов. Хейманс, Кинг** (Toxicology of organic phosphorus insecticides. Heymans C., King T. O.), Meded. Landbouwhogeschool er Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, 21, № 3, 293—303 (англ.)

Обзор. Приведены данные по токсичности ТЭПФ, паратиона, демифокса, шрадана, параоксона, систокса, потазана, ЭПН и малатиона для крыс и кроликов, а также физ. и хим. свойства этих соединений. Описан механизм действия фосфорорганич. соединений на теплокровных, симптомы при отравлении ими и меры помощи. Производное гидроксиламина — йодметилат-2-пиридинальдоксима (I) — обладает способностью восстанавливать угнетенную алкилфосфатами холинэстеразу, т. е. действовать как противоядие при угнетении холинэстеразы. При внутрибрюшном введении I крысам в дозе 75 *мг/кг* снималось отравление от подкожного введения паратиона, равное LD_{50} (0,68 *мг/кг*) и LD_{100} (0,9 *мг/кг*). Описан механизм действия I при интоксикации им угнетенной алкилфосфатами холинэстеразы. А. Седых

63968. **Исследование щелочных препаратов бордосской жидкости. Фратини, Серра** (Osservazioni e ricerche sulle poltiglie Bordolesi alcaline. Fratini Nicola, Serra Maria), Ann. chimica, 1956, 46, № 11, 1030—1036 (итал.)

В зависимости от мол. соотношения $CuSO_4$ и $Ca(OH)_2$ получаются кислые, щел. или нейтр. фунгицидные препараты (ФП), из которых только первые вполне изучены. Произведено потенциометрич. титрование разб. р-ров $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, к которым прибавляли увеличивающиеся кол-ва насыщ. р-ра $Ca(OH)_2$. На полученной кривой конц-ия $Ca(OH)_2$ — pH имеются 2 точки перегиба при pH 8,2 и 12,4, и соответствующие определенным соединениям, исследованным химически и рентгенографически. Найдено, что pH 8,2 и мол. отношению 0,7—0,8 соответствует нейтр. соединение, содержащее 5 атомов Cu, именно $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$, константы решетки которой определены. При pH 12,4 и мол. отношении 1,6 образуется фаза $(5CuOSO_4 2CaO \cdot 7H_2O)$, содержащая также $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и находящаяся в равновесии с р-ром, насыщ. или пересыщ. Ca^{2+}. Из спектра рассеяния рентгеновских лучей определены размеры элементарной ячейки этой фазы. Таким образом установлена хим. структура нейтр. и щел. ФП. Н. Халатова

63969. **Использование радиоизотопов при изучении действия фунгицидов. Миллер Л. П., Мак-Каллан С. Э. А.** В сб.: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти, медицине и с. х. М., АН СССР, 1956, 577—593

Изучено действие фунгицидов с мечеными атомами: 2-гептадецил-2-имидазолина, 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона (C^{14}) (I), диметилдитиокарбамата железа (S^{35}), элементарной S (S^{35}) и ионов Ag^{110}, Hg^{203} и Ce^{144} на споры (С) грибов *Neurospora sitophila* (Mont.), *Venturia pyrina* Aderh., *Monilinia fructicola* (Wint.), *Alternaria oleracea* Milbraith, *Aspergillus niger* van Tiegh и др. Определена скорость поглощения и кол-ва фунгицидов, необходимые для 50%-ного подавления прорастания С. Установлено, что прорастание тормозилось после поглощения 85—10 000 *мкг/г* веса С. S^{35} не накапливалась в клетках С, а восстанавливалась до H_2S и выделялась. Летальные дозы поглощались из 0,0001—0,001%-ных р-ров в течение 0,5—5 мин. При одновременном применении Ag^{110} и Hg^{203} скорость поглощения Hg^{203} увеличивалась. Ag^{110} увеличивает проницаемость клеточной оболочки и активно действует на выделение клеточного содержимого. Ионы Hg^{2+} способствуют более интенсивному обмену, чем Hg^{+}. I полностью тормозит обмен в С, что указывает на то, что I хим. изменяется при соприкосновении со спорами. Е. Андреева

63970. **Профилактические меры борьбы с плесенью. Вознякевич** (Profilaktyczne zwalczanie pleśni. Woźniakewicz Wacław), Przegl. skórzany, 1956, 11, № 8, 197—198 (польск.)

Для защиты свежих и высушенных кож от плесени рекомендуют поливать полы или стены складских помещений или сушилок формалином в кол-ве 2,5—5 *г/м²*. Операцию следует проводить по 3 дня подряд еженедельно или раз в 2 недели. При этом происходит р-ция свертывания белка по ур-нию: $2RNH_2 + OCH_2 = (RNH)_2CH_2 + H_2O + H_2O$, где R — белковый остаток. С. Яворовская

63971. **Аатирам — препарат для обработки семян с ослабленной жизнеспособностью. Майерль** (Aatiram — ein Präparat zur Behandlung von Saatgut mit geschwächter Vitalität. Mayerl Friedrich), Bodenkultur, 1956, 9, № 1, 119—121 (нем.)

XUM

Семена кукурузы с пониженной жизнеспособностью обрабатывали аатирамом (I) (препарат на основе ТМТД), церезаном (II), гермизаном (III) (в дозах соответственно 250, 200, 200 *г* на 1 *ц* семян), а затем проращивали в лаборатории при неблагоприятных условиях (т-ра 6—12°, высокая влажность почвы). Всхожесть семян, обработанных I, составляла 45 и 60,5%, II — 19 и 15%, III — 13 и 27%, а контроль — 2 и 2,5%. В полевых опытах на гибридной кукурузе и бобах I показал более хорошие результаты. М. Фарбер

63972. **О фунгицидном действии некоторых арилоксиацетгидроксамовых кислот. Экштейн З., Урбанский Т.**, Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, **4**, № 9, 617—620

Изучено фунгицидное действие арилоксиацетгидроксамовых к-т (АК) на *Fusarium culmorum*, *Alternaria solani* и *Rhizoctonia solani*. Синтез АК осуществлен действием избытка NH_2OH и CH_3ONa на этиловые эфиры арилоксиуксусных к-т в CH_3OH. Получены следующие $ROCH_2C(NOH)OH$ (указаны: R, выход в процентах, т. пл. (с разл.), конц-ии АК, полностью тормозящие рост *F. culmorum*, *A. solani*, *R. solani* в агаре): C_6H_5, 73,9, 114, —, —, —,; 2-HOC_6H_4, 84,6, 134—135, 0,5 0,5, 0,5; 2-ClC_6H_4, 88,8, 132—134, 0,25, 0,1, 0,1; 3-ClC_6H_4, 88,8, 133—134, 0,1, 0,05, 0,1; 4-ClC_6H_4, 93,0, 136—137, 0,05, 0,25, 0,5; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 89,4, 158—159, 0,025, 0,025, 0,025; 3,4-$Cl_2C_6H_4$, 95,4, 143—144, 0,05, 0,025, 0,025; 2,5-$Cl_2C_6H_4$, 95,3, 147—148, 0,05, 0,05, 0,025; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 98,7, 153—154, 0,5, 0,5, 0,5; 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$, 93,5, 155—156, 0,05, 0,05, 0,025; 2,3,4,5,6-Cl_5C_6, 95,6, 165—166, 0,5, 0,5, 0,5; 2-$CH_3C_6H_4$, 85.5, 105,5—107, 0,5, 0,5, 0,5; 3-$CH_3C_6H_4$, 84,2, 95—95,5, 0,5, 0,25, 0,25; 4-$CH_3C_6H_4$, 89,0, 136,5—137,5, 0,05, 0,1, 0,05; 4-Cl-2-$CH_3C_6H_3$, 90,9, 139,5—140,5, 0,005, 0,5, 0,05; 4,6-Cl_2-2-$CH_3C_6H_2$, 94,7, 148—149, 0,5, 0,5, 0,5; 2-$NO_2C_6H_4$, 80,0, 156,5—157, 1,0, 1,0, 1,0; 3-$NO_2C_6H_4$, 91,2, 143—144,5, 1,0, 0,5, 0,25; 4-$NO_2C_6H_4$, 86,3, 156—157,5, 1,0, 1,0, 1,0; 2,4-Cl_2-5-$NO_2C_6H_2$, 70,1, 145—146, 0,05, 0,05, 0,05; α-$C_{10}H_7$, 92,1, 139—140,5, 0,05, 0,05, 0,05; β-$C_{10}H_7$, 93,2, 162—163, 0,5, 0,5, 0,25; спергон (эталон), —, —, 0,125, 0,125, 0,125; *п*-хлор-*м*-крезол (эталон), —, —, 0,01, 0,01, —. А. Грапов

63973. **Применение и эффективность синтетических фунгицидов. Брана, Фрезаль, Штельва** (Utilisation et efficacité des fongicides de synthèse. Rapport général. Branas J., Frezal M. P. (Algérie), Stellwaag. (Allemagne)), Bull. Office internat. vin, 1956, **29**, № 300, 15—47 (франц.)

Наиболее эффективны в борьбе с болезнями виноградной лозы особенно с *Plasmopara viticola* смеси органич. фунгицидов и препаратов Cu, напр. 12—15 ч. цинеба с 27—37,5 ч. Cu или 15% каптана с 35% хлорокиси Cu; 0,4—0,5%-ные суспензии этих смесей по эффективности равны 2%-ной бордосской смеси. Изучено влияние обработки фунгицидами виноградников на брожение виноградного сусла и качество вина. К. Герцфельд

63974. **Успехи в борьбе с головней. I. Введение в серию опытов по борьбе с головней, 1955 г. Уэбстер, Парк. II. Опрыскивание с использованием 50%-ных медьсодержащих фунгицидов, 1955 г. III. Опыливание с использованием 4%-ных смешанных медьсодержащих дустов, 1955 г. Парк, Уэбстер, Дженнингс. IV. Маломасштабные опыты с фунгицидами. Парк, Уэбстер** (Developments in blister blight control. I. Introduction to the 1955 series of blister blight control experiments. Webster B. N., Park P. O. II. Spraying trials in 1955, using 50% copper fungicides. III. Dusting trials in 1955 using 4% copper blended dusts. Park P. O., Webster B. N., Jennings E. A. IV. Small scale assay of fungicides. Park P. O., Webster B. N.), Tea Quart. 1956, **27**, № 1—2, 3—6; 7—9; 10—13; 14—19 (англ.)

В полевых условиях против головни чая путем опрыскивания применяли 50%-ные перенокс (I), блитокс (II), 25%-ный увлажненный блитокс, 50%-ный CAA (органич. медьсодержащий фунгицид) в дозе 2,4 *кг* на 54 *л* воды. Для опыливания применяли 4- и 6%-ный блидуст (III). 4%-ный купрозан (IV) из расчета 5,4 *кг/га*. В маломасштабных опытах испытаны I, II, III, нафтенат Cu, HD160 (эксперим. фунгицид), кол. хлорокись Cu, окись Cu (Шеринг А. G.) из расчета 400 *г* на 67,5 *л*, а также антибиотики: гризеофлавин и стрептомицин. Эффективными оказались препараты I, II, III, IV. Е. Андреева

63975. **Сравнительная оценка различных фунгицидов для борьбы с бурой гнилью томатов. Вильсон** (Comparative control of buckeye rot of tomato by various fungicides. Wilson J. D.), Phytopathology, 1956, **46**, № 9, 511—512 (англ.)

Против *Phytophtora* на томатах испытаны фунгициды: дитан М 22 (I), церлат (II), 40%-ный диметилдитиокарбамат Na, дитан Д-14 + $HnSO_4$, капитан (III); I + полимер поликрилата, I + II; I + $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$; II + $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$. Эффективным оказался III при опрыскивании из расчета 1,25 *кг* III на 450 *л* воды. Е. Андреева

63976. **Весенняя борьба с сорняками. Харви** (Start planning now for next spring's weed control business. Harvey W. A.), Pest Sontrol, 1956, **24**, № 11, 32, 34 (англ.)

Обзор. Применение почвенных фумигантов (CH_3Br, вапам), системных гербицидов (2,4-Д, 2,4,5-Т, аминотриазол, далапон), контактных гербицидов (масла и их смеси с пентахлорфенолом и динитрофенолами), стерилизаторов почвы (бораты и хлораты, производные мочевины и их смеси с 2,4-D, барон) и других препаратов для борьбы с сорняками. К. Бокарев

63977. **Химикаты в борьбе с сорняками. Роден** (How chemicals can help to control weed growth. Roden B.), Municip. Engng, 1956, **133**, № 3495, 1346—1348 (англ.)

Описано применение для борьбы с сорняками в населенных пунктах гербицидов сплошного действия: арсенитов, фенолов и особенно хлоратов. К. Бокарев

63978. **Натриевая соль α,α-дихлорпропионовой кислоты как гербицид для некоторых культур. Стрикерс** (Het natriumzout van 2,2-dichloorpropionzuur als helbicide voor enkele gewassen. Stryckers J.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, **21**, № 3, 591—611 (флам.; рез. франц., англ., нем.)

Na-соль α,α-дихлорпропионовой к-ты (далапон) (I) применяют для уничтожения многолетних трав и некоторых незлаковых сорняков. После зимней обработки I или CCl_3COOH не следует сеять злаковые или картофель. Лен, горох, фасоль и свекла могут также повреждаться. Для корнеплодов (свекла, цикорий) низкие дозы I при предвсходовой и особенно при послевсходовой обработке не опасны. I и CCl_3COOH можно применять на посадках ивы, но не в период набухания почек. К. Бокарев

63979. **Механизм гербицидного действия α,α-дихлорпропионовой кислоты. Рёриг** (Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise der 2,2-Dichlorpropionsäure (DPA) als Herbizid. Röhrig E.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, **21**, № 3, 613—617 (нем.)

Продолжительность действия α,α-дихлорпропионовой к-ты (*I*) в почве зависит от многих факторов. Микробиальное разложение I преобладает над хим. и зависит от влажности и т-ры почвы. Особенно быстро разложение I идет в богатой перегноем почве. N-*п*-хлорфенил-N′,N′-диметилмочевина и CCl_3COOH устойчивее I. Вымывание I из почвы зависит от кол-ва осадков и та-

на почвы. Из песчаной почвы I вымывается скорее, чем из глинистой или перегнойной. На баланс аммиачного и нитратного азота в почве I влияния не оказывает. К. Бокарев

63980. **Два новых гербицида, уничтожающих травянистые сорняки в люцерне. Форман** (Two new weedicides control grass weeds in lucerne. Foreman M. S.), N. Z. J. Agric., 1956, 93, № 5, 457, 459 (англ.)

Для борьбы с однолетними травами применяют соли CCl_3COOH (I) при норме расхода 16,5—22 *кг/га*. Против многолетних трав лучше обрабатывать CH_3CCl_2COOH (далапон) (II) в дозе 5,5—8,8 *кг/га*. В случае засорения посевов люцерны смесью травянистых сорняков применяют смесь 5,5—11 *кг* I и 4,4—5,5 *кг* II на 1 *га*. К. Бокарев

63981. **О химической прополке лука и чеснока. Петербургский А. В., Семенова Н. К., Киселева В. И.**, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1956, вып. 25, 197—203

Послевсходовая обработка р-рами α-нафтилфтальаминовой к-ты (I) повреждает лук и не может быть рекомендована, р-ры триэтаноламиновой соли динитрофенола не угнетают лук и чеснок и сильно действуют на сорняки. Довсходовая обработка посевов лука дустами I и изопропилфенилкарбамата уничтожает сорняки, не повреждая лука. К. Бокарев

63982. **Эффективность гербисидов (2,4ДУ и 2М-4Х) в борьбе с сорняками рисовых полей в Приморском крае. Есипов А. Г.**, Вопр. сельск. и лесн. х-ва Дальн. Востока, вып. 1, 1956, 65—70

63983. **Борьба с древесной растительностью в Канаде. Саггитт** (Woody growth control in Canada. Suggitt J. W.), Electr. Digest, 1956, 25, № 8, 40—42 (англ.)

Для уничтожения нежелательной кустарниковой и древесной растительности применяли 27 марок препаратов, содержащих смеси (1 : 1) эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т, в дозе 2,8—4,5 *кг/га*. На площадях с преобладанием чувствительных к гербицидам кустарников применяли только эфиры 2,4-Д. Кустарник на площадях, чувствительных к гербицидам древесных пород, а также на болотах рекомендуется опрыскивать зимой. Против видов, устойчивых к 2,4-Д и 2,4,5-Т, испытывают аминотриазол и эфир 2,4,5-трихлорфеноксипропионовой к-ты (отлично поражают дуб); 2,3,6-трихлорбензойная к-та и Na-соль α,α-дихлорпропионовой к-ты (эффективны против хвойных — сосны, ели, пихты). Л. Стонов

63984. **Применение 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфата натрия на участках плодовых культур. Кемпбелл, Лаккуилл** (2,4-DES can help a lot of fruit crops. Campbell A. I., Luckwill L. C.), Grower, 1957, 47, № 1, 32—34 (англ.)

Согласно предварительным испытаниям 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат Na в дозе 1,1—4,4 *кг/га* пригоден для борьбы с сорняками плодовых культур (яблони, сливы, вишни и др.). К. Бокарев

63985. **Гиббереллoвая кислота и рост культурных растений. Морган, Мис** (Gibberellic acid and the growth of crop plants. Morgan D. G., Mees G. C.), Nature, 1956, 178, № 4546, 1356—1357 (англ.)

Гиббереллoвая к-та (I) ускоряет рост трав при оптимальной дозе ≈ 70 *г/га* в 450 *л* воды. Рост трав происходит быстрее, чем при внесении азотных удобрений, однако урожаи, получаемые на почве, удобренной азотом, обычно бывают выше. При одновременной обработке I и внесении удобрений добавки урожая складываются. Обработка I ускоряет также рост пшеницы, но не повышает урожая зерна и соломы. Применение I в практике пастбищного хозяйства маловероятно. К. Бокарев

63986 К. **Определитель ядохимикатов и минеральных удобрений. Попов П., Трушкина Н.** (Indīgo kimikaliju un minerālmēslu noteicējs. Popovs P., Truškina N. Rīga, Latv. valsts izd-ba, 1956, 138 lpp.) (лат.)

63987 П. **Стабилизация 2,2-бис-(п-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана. Бернсон, Крикман** (Process of stabilizing 2,2-bis (para methoxy phenyl) 1,1,1 trichloroethane. Bernsohn Edward, Krichman Harold) [Ipa Chemical Co.]. Пат. США, 2736751, 28.02.56

Стабилизация 2,2-*бис*-(*п*-метоксифенил)-1,1,1-трихлорэтана (I) при действии повышенных т-р заключается в совместном введении ≥ 0,25 вес.% Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) (напр., тринатровой соли) и 0,1—0,5 вес.% соли щел. и щел.-зем. металлов и слабой к-ты (напр., Na_2HPO_4, Na_2CO_3, K_2CO_3). Составы из указанных соединений после экспозиции при 145° в течение 5 недель содержат исходный (неразложенный) I в кол-ве 86, 90 и 93 вес.% (при содержании 0,5 вес.% тринатровой соли II и 0,5 вес.% Na_2HPO_4, K_2CO_3, или Na_2CO_3 (и 68 вес.%) при содержании 0,3 вес.% тринатровой соли II и 0,5 вес.% Na_2CO_3). А. Дабагова

63988 П. **Способ получения чистого γ-гексахлорциклогексана. Шёнбек** (Verfahren zur Gewinnung von reinem γ-Hexachlorcyclohexan. Schönbeck Rupert) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.] Австр. пат. 183072, 10.09.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14259 (англ.)]

Чистый γ-ГХЦГ выделяют из концентрата, содержащего 40—50% γ-изомера, полученного из сырого продукта хлорирования C_6H_6. Концентрат обрабатывают сначала низшими спиртами (C_2H_5OH, $(CH_3)_2CHOH$), в которых α- и β-изомеры нерастворимы; на 2-й стадии смесь α- и γ-изомеров смешивают с р-рителем, из которого γ-изомер выкристаллизовывается, напр. смесь петр. эфира + C_6H_6. На 3-й стадии к фильтрату от 2-й стадии добавляют 60—70%-ный водн. ацетон, выделившийся α-изомер отделяют, а при упаривании фильтрата досуха получают дополнительное кол-во γ-ГХЦГ. Последовательность проведения 2-й и 3-й стадии может быть изменена. Л. Вольфсон

63989 П. **Комбинированный инсектицид из ДДТ, ротенона, S и ТМТД. Майя, Такэута** (複合殺虫剤の製造方法. 眞谷五郎，竹内正) [三共株式會社, Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 4648, 26.07.54

К р-ру 60%-ного ГХЦГ в керосине, сольвентнафте или ином органич. р-рителе добавляют 25%-ный кристаллич. ротенон и р-р серы, тетраметилтиурамдисульфида или иных серусодержащих в-в в CS_2. Состав содержит 1% ротенона, 5% ГХЦГ, 1% S, 10% CS_2 (все компоненты по весу). эмульгируют в воде иногда с добавкой 4% алкилфеноксиполиэтоксиэтанола, сульфированных жиров или иных эмульгаторов. Н. Швецов

63990 П. **Метод получения новых соединений с 2—5 линейно сочлененными бицикло-[2,2,1]-гептановыми кольцами. Лидов, Солоуэй** (Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen mit 2 bis 5 linear verknüpften Bicyclo-(2,2,1)-heptanringen. Lidov Rex E., Soloway S. Barney) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 945448, 12.07.56

Соединения, обладающие высокой инсектицидной активностью, общей ф-лы (I) (где X — галоид; *n*-0—3; *m* и *p*—0—4, *y* и *z* — H, Cl, Br, J, OH, OR, SH, SR, NH_2, NHR, NR_2, NR_3, RCO—, RCOO—, COOH, COOR, CN— или алкил, *a* и *b* — связи к одновалентным атомам или радикалам, R′ и R″ — несколько атомов галоида или алкильных радикалов, L и G — H, галоид, насыщ. или непредельный углеводородный радикал с заместителями или без них) синтезируют конденсацией гексахлорцик-

логектадиена (II) с полициклич. диенофилами. Нагреванием в стальном реакторе 1 моля II с 1 молем бицикло-[2,2,1]-гептена-2 (5 час. при 115° или 3 час. при 145°) получают гексахлортетрациклододецен (III), т. кип. 159—164°/3 *мм*, т. пл. 77—78° (из CH_3OH). Р-ция может быть проведена в кипящем ксилоле (14 час.)

1,1 моля тетрациклододецена и 1 моль II (2,5 час., 160°) дают гексахлоргексациклогептадецен, т. пл. 173—175° (из C_6H_{14}). Аналогично получен (2,5 час., 150°) 6-ацетоксигексахлортетрациклододецен (III), т. пл. 172—173° (из C_6H_{14}). 27 *г* IV кипятят 30 мин. в смеси 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH и 110 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, и получают 6-оксигексахлортетрациклододецен (V), т. пл. 132—134° (из C_7H_{14}). Из 5 *г* V и 5 *г* PCl_5 в 110 *мл* C_6H_{14} получен 6-хлоргексахлортетрациклододецен, т. пл. 152—153° (из C_6H_{14}). 42 *г* II и 25 *г* 5-фенилбицикло-[2,2,1]-гептана-2 нагревали 5 час. при 135—140° и после двукратной перегонки получен фенилгексахлортетрациклододецен, т. кип. 190—197°/0,5 *мм*, т. пл. 91—91,5° (из C_5H_{12}). Аналогично из 5,5-диметил-, 5,5,6-триметил- и 5-этил-6-метил-бицикло-[2,2,1]-гептана-2 получены диметил-, триметил- и метилэтилгексахлортетрациклододецены. 750 *г* II и 750 *г* бицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 (VI) нагревают 16—18 час. при 85—90°/630 *мм*, затем избыток VI отгоняют, реакционную массу нагревают до 125°/20 *мм* и получают 786 *г* гексахлортетрациклододекадиена (VII), т. кип. 132—150°/1 *мм*, т. пл. 104—104,5° (из смеси ацетон + + CH_3OH). Р-цию можно проводить в кипящем толуоле (20 час.). Из реакционной массы, полученной конденсацией 2,2 молей II и 4,36 молей VI, кроме VII, выделено 12 *г* аддукта 2 молей II с одним молем VI-додекахлоргексациклогептадекадиена. 11,8 *г* 2,3-дикарбэтоксибицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 и 14,3 *г* II образуют (7 час., 140—150°/630 *мм*) 12,5 *г* дикарбэтоксигексахлортетрациклододекадиена, т. пл. 119° (из сп.), аналогично из 5,5-дихлорбицикло-[2,2,1]-гептена получен 6,6-дихлоргексахлортетрациклододецен (4 час., 200°), т. пл. 119—121° (из ацетона). К 0,5 моля VII в 200 *мл* CCl_4 прилит р-р 0,5 молей Br_2 в 150 *мм* CCl_4, реакционная масса подвергнута УФ-облучению. Полученная смесь *транс*- и *цис*-изомеров 6,7-дибромгексахлортетрациклододецена (VIII) разделена дробной кристаллизацией из C_6H_{14}, *транс*-VIII, т. пл. 171—172°, *цис*-VII, т. пл. 151—152°. При хлорировании VII образуется только *транс*-6,7-дихлоргексахлортетрациклододецен (IX). Из 13,1 *г* IX, 8,5 *г* KOH в 90 *мл* 95%-ного C_2H_5OH получено после 2 час. нагревания 9,8 *г* 6-хлоргексахлортетрациклододекадиена (X), т. кип. 148—152°/1,2 *мм*, т. пл. 55—57° (из сп.). 6-бромгексахлортетрациклододекадиен (XI) получен при 16-часовом нагревании смеси изомеров VIII с KOH в *изо*-C_3H_7OH с выходом 85%, т. пл. 84—85° (из CH_3OH). 0,16 моля VII вносят в 340 *мл* р-ра 0,17 моля C_6H_5COOOH в $CHCl_3$, реакционную массу нагревают. Конец р-ции определяется йодометрич. титрованием. После удаления органич. к-т промывкой щел. р-ром получен 6,7-эпоксигексахлортетрациклододецен (XII) с колич. выходом, т. пл. 176—177° (из CH_3OH). 6 молей VII в 400 *мл* C_6H_6 при 45—50° в течение 2 час. вносят в 7,2 моля 70%-ной CH_3COOOH, выдерживают 2 часа (45—50°); остаток после отгонки с водяным паром дважды промывают горячей водой, получают неочищ. XII с выходом 90%, т. пл. 150—175°. XII очищают растворением в ацетоне и высаживанием водой, т. пл. 162—168°. XII может быть получен также с колич. выходом окислением VII 30%-ной H_2O_2 в $(CH_3CO)_2O$ при 20—30°. Окислением XI 50%-ной H_2O_2 в $(CH_3CO)_2O$ получен 6-хлор-6,7-эпоксигексахлортетрациклододецен, выход 86,2%, т. пл. 148—149° (из CH_3OH). X окислен 63%-ной CH_3COOOH в бензоле (2 час., 50°) до 6-бром-6,7-эпоксигексахлортетрациклододецена (XIII), т. пл. 150—153° (из CH_3OH). Кипячением в течение 3 дней 9 *г* XIII и 40 *г* KOH в 300 *мл* C_2H_5OH с последующей промывкой водой и экстракцией эфиром получен 6-этокси-6,7-эпоксигексахлортетрациклододецен, т. пл. 112—113° (из CH_3OH). 0,01 моля *транс*-VIII действием 12 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 250 *мл* 95%-ного C_6H_5OH (40 час.) переведены в 6,7-эписульфидогексахлортетрациклододецен, т. пл. 199—202° (из C_6H_{14}).

А. Грапов

63991 П. Инсектициды. Лидов, Солоуэй (Insektícide Mittel. Lidov Rex E., Soloway S. Barney) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ, 948374, 30.08.56

В качестве инсектицидов применяют соединения с двумя — пятью линейно сочлененными бицикло-2,2,1-гептановыми кольцами ф-лы I (см. пред. реф.). Синтез I осуществляют конденсацией гексахлорциклопентадиена (II) с полициклич. диенофилами (см. пред. реф.). II с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5 образует 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-дихлорэндометилен - 5,8 - эндометилен-1,4,5,8,9,10-гексагидронафталин (III), т. пл. 100,5—104,5; с бицикло-[2,2,1]-гептеном-2 — 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-дихлорэндометилен-5,8-эндометилен - 1,4,5,6,7,8,9,10-октагидронафталин (IV), т. пл. 77—78°; IV получают также гидрированием III. Окисление III CH_3COOOH или C_6H_5COOOH приводит к 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-дихлорэндометилен - 5,8-эндометилен-6,7-эпокси-1,4,5,6,7,8,9,10-октагидронафталину (V), т. пл. 176°. 6,7-дибромпроизводное III с Na_2S в спирте образует 1,2,3,4-тетрахлор-1,4-дихлорэндометилен - 5,8 - эндометилен-6,7-эписульфидо-1,4,5,6,7,8,9,10-октагидронафталин (VI), т. пл. 199—202°. 0,5 н. р-р KOH в *изо*-C_3H_7OH гидролизует III (80°, 1 час) на 4%. Токсичность III для *Musca domestica*, жуков ваточника и русского черного таракана по сравнению с 1,2,4,5,6,7,10,10-октахлор-4,7-метилен-4,7,8,9-тетрагидроинденом (100, 100, 100, 100%) равна 240, 85, 150 и 60%; IV — 75, —, 10, 10%; V — 600, 250, —, 300% и VI — 165, 70, —, —%. Токсичность III для черного коврового жучка и V для американского черного таракана равна токсичности 1,4,5,6,7,10,10-гептахлор-4,7-метилен-4,7,8,9-тетрагидроинден (VII); для жука *Blissus leucopterus* токсичность III втрое больше, чем VII. Для красного паутинного клещика III токсичен в конц-ии 0,05%. I применяют в виде дустов, масляных р-ров, водн. и масляных эмульсий, водн. суспензий, аэрозолей и в качестве инсектицидных добавок в различные материалы.

А. Грапов

63992 П. Инсектицид. Хьюм, Ликкериш, Паунд, Хартли (Insektenbekämpfungsmittel. Hume Joseph Mills, Lickerish Leslie Arthur, Pound Denis William, Hartley Gilbert Spencer) [Pest Control Ltd.]. Пат. ФРГ, 944404, 16.08.56

Предложено применение окиси диметиламиномоноизопропиламинофторфосфина (I) в качестве системного инсектицида. К 81 *г* диметиламинодихлорфосфиноксида в 300 *мл* CCl_4 прибавили при 35—40° 60 *г* *изо*-$C_3H_7NH_2$ и через 30 мин. 40 *г* KF в 38 *мл* H_2O. После 2-часового нагревания при 60° получили 47 *г* I, т. кип. 90°/1,5 *мм*. I может быть получен также действием фторгидратов третичных оснований (пиридин, метилдибутиламин) на окись диметиламиномоноизопропил-

хлорфосфина в органич. р-рителе (хлороформ). I растворим в воде, его водн. р-ры медленно гидролизуются. Летальная доза I для морских свинок при интраперитональном введении 7,5 *мг/кг*, для крыс — 10 *мг/кг*, летальные дозы окисей *бис*-(диметиламино)- и *бис*-(моноизопропиламино)-фторфосфинов (II и III) соответственно в 1—2 и 25—30 *мг/кг*. I в конц-ии 0,016—0,1% вызывает 100%-ную смертность *Megoura vicise* (Buckton) и *Aphis fabae* Scopoli на бобовых культурах и *Macrosiphoniella sanborni* Gilette и *Colorados rufomaculate* Wilson на хризантемах, II и III в этих условиях значительно менее эффективны. А. Грапов

63993 П. Способ получения производных ароматических фосфиновых кислот. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Derivaten aromatischer Phosphonsäuren. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954244, 13.12.56

Обладающие инсектицидными свойствами дихлорвиниловые производные ароматич. фосфиновых к-т общей ф-лы $RP(O)(X)OCH{=}CCl_2$ (I) (где *R* — арил или галоидарил, X — OR′, SR′, NR′R″, R′ и R″ — алкилы) получают из производных арилфосфинистых к-т общей ф-лы $RP(X)OR'$ действием хлораля в индифферентном р-рителе при 40—80°; р-ция идет с отщеплением хлористого алкила. Из 46 *г* n-$ClC_6H_4P(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ и 30 *г* хлораля в 50 *мл* толуола получено 45 *г* I (R — n-ClC_6H_4, X — $N(CH_3)_2$), т. кип. 166°/2 *мм*. Аналогично синтезированы (приведены R, X, т. кип. в °C/*мм*): C_6H_5, $N(CH_3)_2$, 153/2; n-ClC_6H_4, OC_2H_5, —; C_6H_5, OC_2H_5, —; C_6H_5, SC_2H_5, 160/3; ClC_6H_4, SC_2H_5, —. Г. Швиндлерман

63994 П. Средство борьбы с вредителями. Фольк (Schädlingsbekämpfungsmittel. Volk Hans) [Riedel-de Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 948653, 6.09.56

Для борьбы с насекомыми применяют составы, содержащие x-ацил-1,2-метилендиокси-4-пропилбензол (I) и другие инсектициды, прежде всего пиретрины (II). В I в группе — COR (т. е. в ациле) R = CH_3, C_2H_5 (Ia), C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, $C_4H_9OCH_2$. I получают конденсацией по Фриделю — Крафтсу 1,2-метилендиокси-4-пропилбензола с ангидридами или хлорангидридами к-т. II в дозе 1,9 $\gamma/см^2$ вызывает 50%-ную смертность *Calandra granaria* через 17 час., а смесь II с Ia (1 : 10) оказывает такое же действие в дозе 0,12 $\gamma/см^2$. А. Грапов

63995 П. Инсектицид, поражающий дорифоры. Нёйхёйзер, Черный (Composition anti-parasites, en particulier pour la destruction des doryphores. Neuhäuser Rudolf, Czerny Josef). Франц. пат. 1112827, 19.03.56

Инсектицид, поражающий при внесении в почву *Doryphorae* во всех стадиях развития, состоит из удобрения, преимущественно известкового, содержащего 0,2% элементарного J. К. Герцфельд

63996 П. Системные инсектициды. Абрамитис (Systemic insecticides. Abramitis Walter W.) [Armour and Co.]. Пат. США 2751713, 26.06.56

В качестве системных инсектицидов патентуются соли тетраалкиламмония (ТА), содержащие в каждом из алкилов < 5 атомов С. Анион не влияет на инсектицидные свойства, но должен быть не токсичным для растений; могут применяться хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты, фосфаты, ацетаты, стеараты и пальмитаты ТА. Наилучшие результаты получены при применении хлористого (I) и бромистого тетраметиламмония (II); рекомендованы также соли тетраэтил- и триметилэтиламмония. Тетрапропил- и тетрабутиланалоги действуют слабее и более токсичны для растений. I или II (10—50%) смешивают с носителем — тальком или бентонитовой глиной (III) и вносят в почву (0,25—0,5 *г* I или II на 1 *кг* почвы). Растения в этой почве через 2—3 дня становятся токсичными для насекомых; время действия ⩾ 30 дней. III дает с ТА комплекс — бентонит ТА, способствующий лучшему и более равномерному усвоению инсектицида растением. Стеараты и пальмитаты ТА смешивают с почвой непосредственно, без носителя. Для внесения в почву применяют также 1—5%-ные водн. р-ры I и II; в этом случае 100%-ная смертность насекомых получена в течение 2—10 дней при обработке бобов и гороха, зараженных гороховой тлей; на капусте, зараженной зеленой персиковой тлей (*Myzus persicae*), смертность насекомых достигала 95%, соли ТА можно также вносить в почву в смеси с удобрениями. Г. Швиндлерман

63997 П. Метод получения противомольных препаратов. (Verfahren zur Herstellung eines Kondensationsproduktes) [Variapat A.-G.]. Швейц. пат. 304979, 1.04.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7350 (нем.)]

Соединение ф-лы (I) получают сульфированием N-2-(n-хлорфенокси)-5-хлорфенил - N′ - 3 - трифторметил-4-хлорфенилмочевины олеумом, конц. H_2SO_4 или

I

$ClSO_3H$ и превращением полученной сульфокислоты в Na-соль. Аналогично получены подобные соединения из N-2-(3′,4′-дихлорфенокси)-5-хлорфенил-N′- 3 - трифторметил-4-хлорфенилмочевины, N-2-(3′,4′-дихлорфенокси)-5-хлорфенил- N′-2-хлор-5-трифторметилфенилмочевины, N-2-(n-хлорфенокси)-5-хлорфенил - N′ - 2 - хлор-5-трифторметилфенилмочевины и N-2-(n-хлорфенокси)-5-хлорфенил-N′-3,5-*бис* - (трифторметил)-фенилмочевины. Полученные соединения применяют для борьбы с молью. А. Грапов

63998 П. Гетероциклические эфиры монотиокарбоновых кислот. Гётци, Мюллер (Heterocyclic monothiocarbonic acid esters. Gatzi Karl, Müller Paul) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2724678, 22.11.55

Эфиры общей ф-лы (I), где Y и Y′ — H, низшие алкил- или алкокси-радикалы или галоид, Y″ — H, или галоид и R — низший алкил, образуются при действии эфиров галоидмуравьиной к-ты на 2-меркаптобензоксазолы, содержащие заместители в бензольном кольце, в присутствии кислотусвязывающих агентов (гидроксиды щел. и щел.-зем. металлов, карбонаты щел. металлов, третичные органич. основания — пиридин, диметиланилин, триэтиламин). Р-цию проводят в воде, CH_3OH, C_2H_5OH, избытке амина. Р-цию можно проводить с солью гетероциклич. меркаптана. 15,1 ч. 2-меркаптобензоксазола растворяют в 100 ч. по объему 1 н. р-ра NaOH (I), охлаждают до 5—10° и прибавляют при перемешивании 15 ч. $ClCOOCH_3$. Одновременно прибавляют для поддержания щелочности реакционной среды 2 н. р-р NaOH, так чтобы красная лакмусовая бумага становилась синей, а фенолфталеиновая окрашивалась слабо. Через 1 час р-р подщелачивают по фенолфталеину разб. NaOH, отфильтровывают, промывают водой и сушат. Т-ра плавления O-метилового эфира S-бензоксазолил-(2)-монотиокарбоновой к-ты (II) 140—141° с разложением (ацетон или CH_3OH), выход 90%. К р-ру 20,7 ч. Na соли 2-меркапто-5-хлорбензоксазола в 400 ч. безводн. ацетона прибавляют 10 ч. $ClCOOCH_3$, смесь кипятят 4 час., выливают в разб. р-р Na_2CO_3 и отфильтровывают O-метиловый эфир 5-хлорбензоксазолил-(2)-S-монотиокарбоновой к-ты (III), т. пл. 166—167° (ацетон). Аналогично получены (дан заместитель в ядре, R, т. пл.): —, C_2H_5 (IV), 93—94°; —; C_4H_9, 64,5—65,5°; 4,6-Cl_2, CH_3, (V) 160—170° (разл.); 4,6,7-Cl_3, CH_3,

92—98°; 6 — CH_3, CH_3, 146—148° (VI); 4-CH_3-6-Cl, CH_3, 216° (разл.); 6-CH_3O, CH_3, 143—144°; 6-Br, C_2H_5, —, 6-C_2H_5O, CH_3, —; 6-*трет*-C_4H_9, а также O-метиловый эфир S-α,β-нафтоксазолил-(2)-монотиокарбоновая к-та (VII), 85—86°. Полученные соединения являются превосходными фунгицидами. Ниже приведена фунгицидная активность в-в: дано соединение и остатки препарата, предупреждающие прорастание не менее 9/10 спор *Alternaria temis, Aspergillus versicolor, Botrytis cinerea, Coniothyrium diplodiella, Fusarium culmorum, Macrosporium spec., Penucillium crustaceum.* (1 соответствует остатку, полученному от 1 *мл* 0,1%-ного ацетонового р-ра: **II**, 0,1, —, 0,1, 0,1, 1, 10, 0,1; **III**, 1, 0,1, 0,1, 1, 0,1, 0,1, 0,1; **IV**, 1, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1; **V**, 10, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1, 10, 1; **VI**, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1, 0,1, 1, 0,1; **VII**, 1, 1, 1, 1, 0,1, 10, 1. В-ва можно применять в виде дустов на тальке, каолине, бентоните, меле и пр., в виде суспензий или эмульсий, аэрозолей, дымов, туманов. 2—5 ч. **II** измельчают с 98—95 ч. талька; дуст применяют для обработки фундаментов, растений или их частей (луковицы, клубни). Дуст, содержащий 15 ч. **II** и прилипатель, высоко токсичен для грибков и не влияет на всхожесть семян при сухом протравливании. 10 ч. **III** и 82 ч. каолина или талька измельчают и смешивают с 8 ч. смачивающего или диспергирующего агента (5 ч. сульфитного щелока и 3 ч. продукта конденсации окиси этилена с алкилфенолами (VIII)). Концентрат дает эмульсии, удобные для обработки наземных частей растения. Для получения концентрата эмульсий смешивают 20 ч. **II**, 40 ч. ксилола (IX) и 30 ч. **VIII**. Для получения эмульсий с меньшим смачивающим действием смешивают 25 ч. действующего начала, 67 ч. **IX** и 8 ч. **VIII**.

К. Швецова-Шиловская

63999 П. Борьба с *Nosema apis*. Гонтарский, Фусгенгер, Вагнер (Nosema Apis-Bekämpfung. Gontarski Hugo, Fussgänger Rudolf, Wagner Oskar) [Heinrich Mack Nachf.]. Пат. ФРГ 944886, 28.06.56

Для борьбы с поражением пчел ноземой патентуются растворимые в воде алкилмеркурмеркаптосоединения (АМС), напр. Na-соль 2-этилмеркурмеркаптобензоксазол-5-карбоновой к-ты (I), Na-соли-*о* и *n*-алкилмеркурмеркаптобензойных к-т, а также Na-соль этилмеркуртиогликолевой к-ты. Поздним летом, осенью или зимой пчел подкармливают 50%-ным водн. р-ром сахара, в который добавлено 50 *мг/л* **I**; для запаха иногда добавляют 2—3 капли спирт. р-ра анизола на 1 *л*. Конц-ии АМС < 200 *мг/л* безвредны для пчел. АМС не излечивают нозематоз; больные пчелы гибнут, но споры, содержащиеся в их кале, а также на сотах и на частях улья, не образуют вегетативных форм и теряют способность заражать здоровых пчел.

Г. Швиндлерман

64000 П. Новый разбавитель для инсектицида. Торн (Nouvel adjuvant d'insecticides. Thorne Burt) [Soc. Française d'Electro-Chimie]. Франц. пат. 1110701, 16.02.56

Новый разбавитель для дуста представляет собой инфузорную землю, вызывающую у грызущих насекомых внутренние повреждения острыми ребрами частиц.

К. Герцфельд

64001 П. Производство эмульсий инсектицидов и бактерицидов с использованием семян липы. Кавабата, Тадзика, Сано, Гудзи (リンデンを主剤とした乳化殺虫殺菌剤の製造法. 川畑秀信, 田鹿義雄, 佐野繁, 郡司好夫) [中外製薬株式會社, Тюгай сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8297, 16.11.55

Семена липы (I) экстрагируют смесью углеводородов ароматич. ряда (сольвент-нафта (II), толуол, ксилол) и низших алифатич. спиртов (CH_3OH, C_2H_5OH), к полученному р-ру добавляют инвертное мыло (III) и неионный эмульгатор, напр. полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов (IV). Соотношения компонентов р-рителя могут быть следующими: II 36—37,5% и CH_3OH 37—35% от общего веса р-ра. Содержание I и III в р-ре, разведенном в соотношении 1 : 40—1 : 100, равно 0,25—0,1% и 0,06—0,025% соответственно. Напр., смеси содержат (в *г*): 1) **I** 10, II (*d* 0,87) 36, CH_3OH 37, **IV** 10, **III** 2,5; 2) **I** 10, **II** 37,5, CH_3OH 35, **IV** 10, **III** 2,5 и пиретрин (15%-ный р-р) 5.

М. Гусев

64002 П. Фунгицидный препарат (Fungicidt middel) [Velsicol Chemical Corp.] Датск. пат. 81578, 13.08.56

Препарат содержит N-алкилмеркур-1,2,3,6,-тетрагидро-3,6-эндометил-3,4,5,6,7,7-гексахлорфталимид, а также циклоалкильные, алкенильные, арильные и аралкильные производные, содержащие ⩽22 С-атомов в цепи. Высокую активность имеет этильное производное, тормозящее прорастание спор *Colletotrichum phomoides* и *Monolinia fructicola* в конц-ии 0,5 *мг/л*.

К. Герцфельд

См. также: Инсектициды: синтез 63424, 63570, 63572, 63574, 63576, 63675, 63676—63678; произ-во 6451. Бактерициды и фунгициды: синтез 63559; произ-во 64500; предохранение древесины 64893, 64894, 64936; пищевых продуктов 65083, 65137; антисептик при спиртовом брожении 65054. Регуляторы роста: произ-во 63917, 64477, 64508, 64509, 63575

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

64003. Гальванические элементы. Внук (Galvanické destičkové baterie. Vnuk Jaroslav), Sdělovací techn., 1957, 5, № 1, 27—28 (чешск.)

64004. Изучение электролитов гальванических элементов. Часть 6. Активность иона Cl^-. Такахаси, Сасаки (乾電池用電解液に關する研究・第6報・塩素イオンの活量について・高橋武彦,佐々木熊三), 電氣化學, Денки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1956, 24, № 10, 471—475 (японск.; рез. англ.)

Определялись активности (*a*) Cl^- в электролитах гальванич. элементов типа Лекланше, описанных ранее (РЖХим, 1957, 45166). Значения a_{Cl^-} вычислялись из данных измерений э. д. с. элемента: Ag | AgCl, электролит (KCl насыщ.) KCl 0,1 н.; Hg_2Cl_2 | Hg, а a_{Cl^-} из равенства $a_{Cl^-} \cdot a_{Ag^-} = 1{,}769 \cdot 10^{-10}$ (*М/кг*). Измерение э.д.с. производилось следующим образом. AgCl, приготовленный из водн. р-ров NH_4Cl (I) и $AgNO_3$ и высушенный при 100° в течение 24 час., добавляли к исследуемому электролиту и оставляли на ночь. Затем этот электролит вливали в элемент и, убедившись в том, что он насыщен AgCl (добавлением капли разб. р-ра $AgNO_3$), помещали в термостат на 8 час. при 25°, после чего измеряли э.д.с. элемента. Установлено, что a_{Cl^-} в р-ре $ZnCl_2$ (II) принимает максим. значение при конц-ии II 1,5 *М/кг* H_2O и что в конц. р-ре I Cl^- находится в виде комплекса $[Zn(H_2O)_{4-x}Cl_x]^{(x-2)-}$, где x может принимать значения от 1 до 4. В электролите, состоящем из смеси I и II, a_{Cl^-} растет с увеличением конц-ии I, но с увеличением конц-ии II скорость этого роста уменьшается. С ростом конц-ии I и II растет кол-во Cl^-, образующего комплекс с Zn^{2+}. Подсчитан коэф. активности NH_4^+ в водн. р-ре I. Полярографич. методом измерена константа диссоциации $(ZnCl_4)^{2-}$: $\lg K = -1$. Потенциал полуволны Zn в 20%-ном (по весу) р-ре I, в котором Zn^{2+} находится в виде $(ZnCl_4)^{2-}$, на 0,07 *в* менее положителен, чем в отсутствие Cl^-. Из полученных резуль-

татов можно сделать вывод, что равновесие р-ции $[Zn(H_2O)_{4-x}Cl_x]^{(x-2)^-} + 2NH_4^+ + 2OH^- = Zn(NH_3)_2Cl_2 + (x-2)Cl^- + (6-x)H_2O$, т. е. р-ции элемента Лекланше, сдвигается вправо с увеличением конц-ии II, так что можно ожидать, что э. д. с. элемента останется высокой благодаря легкому связыванию ионов OH^-, образующегося при разряде элемента. В. Левинсон

64005. **Щелочные железо-никелевые аккумуляторные батареи.** **Боровских Ю., Митягина З.,** Автомоб. транспорт, 1957, № 3, 30—32

Описываются Fe-Ni щел. аккумуляторы СЖН-70, предназначенные для замены Pb-батарей 3СТ-70 и 3СТ-84. Преимуществом СЖН-70 являются их высокая механич. прочность и большой срок службы, недостатком — малая уд. емкость и больший по сравнению со Pb-аккумулятором объем. Б. Герчиков

64006. **Сухие аккумуляторы для автомобилей.** **Хаттори** (ドライチャージバッテリーについて. 服部正策), 自動車技術, Дзидося гидзюцу, 1957, 11, № 3, 100—101 (японск.)

64007. **Танталовый электролитический конденсатор.** **Кобаяси** (タンタル固體電解コンデンサー・小林久雄), 放送技術, Хосо гидзюцу, Broadcast. Engng, 1956, 9, № 12, 28—30 (японск.)

64008. **Об электрохимической стабилизации слабых грунтов под фундаментами.** **Мацуо** (基礎地盤の電氣化學的安定工法について・松尾新一郎), 土木學會誌, Добоку гаккайси, J. Japan Soc. Civil Engrs, 1956, 41, № 12, 15—20 (японск.; рез. англ.)

64009. **Экономичное производство хлора. Использование побочных продуктов.** (Economical production of chlorine. By-product utilisation a feature of big new plant.—), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 1, 31—34 (англ.)

Описан цех ртутного электролиза. Соль, выделяющаяся при упарке щелоков диафрагменного электролиза, используется для донасыщения рассола, циркулирующего по Hg-электролизерам. Рассол перед поступлением на электролиз очищается от ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и SO_4^{2-}. Водород, образующийся в диафрагменных ваннах и в разлагателях Hg-электролизеров, сжигается в заводской котельной. Электролитич. хлор охлаждается в трубчатых холодильниках, осушается H_2SO_4, компримируется и сжижается при 5°. Газообразный хлор перед компремированием отмывается от органич. примесей жидким хлором. В. Ельцов

64010. **Технические достижения за 1956 г.** **Холл** (Technical developments of 1956. Hall Nathaniel), Metal Finish., 1957, 55, № 1, 42—А52 (англ.)

Обзор по вопросам предварительной подготовки поверхности и нанесения гальванич. покрытий и методов их испытания. Библ. 421 назв. М. Мельникова

64011. **Применение гальванических покрытий в технике.** **Ности** (Galvanizálás a híradástechnikában. Noszti Endre), Magyar híradástechn., 1956, 7, № 5, 149—151 (венг.)

Описаны методы нанесения гальванич. покрытий. М. Мельникова

64012. **Пятна на электролитических осадках. Происхождение и устранение.** **Лиже** (Taches sur les dépôts électrolytiques. Origine et remèdes. Liger J.), Galvano, 1957, 26, № 241, 37—39 (франц.)

Рассматриваются причины образования пятен на электролитич. покрытиях, в частности пористость, и способы их устранения. З. Соловьева

64013. **Электролитическая очистка металлов.** **Хафф** (Electrodecontamination of metals. Huff John B.), Nucleonics, 1956, 14, № 6, 70, 73—77 (англ.)

Рассматриваются электролитич. способы очистки поверхности стали от различных радиоактивных загрязнений (в щел. и кислых р-рах). З. Соловьева

64014. **Электрополировка.** **Фост** (Electropolishing. Faust Charles L.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956. 24. Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 415—424 (англ.)

Обсуждаются преимущества и недостатки процесса электрополировки по сравнению с механич. способом сглаживания поверхности, рассматриваются методы промышленной электрополировки и технология процесса, применяемое оборудование и стоимость электролитич. обработки металла. З. Соловьева

64015. **Влияние накапливающихся в электролите катионов на процесс анодного оксидирования алюминия и его сплавов.** **Филимонович К. М.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 1, 97—102

Анодирование Al, содержащего (в %): Fe 1,28, Si 0,98, Cu 0,07, производилось в 20%-ном р-ре H_2SO_4 переменным током частоты 50 *гц* при начальном напряжении 25 *в* и $D = 1{,}4$ *а/дм*² в течение 40 мин. О степени влияния конц-ии Al^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+} на процесс анодирования Al судили по величине изменения веса образцов, коррозионной стойкости анодированного Al в 3%-ном р-ре NaCl и толщине окисной пленки, которую определяли по величине напряжения пробоя. Для исследования влияния ионов Al^{3+} был приготовлен ряд р-ров с различным содержанием свободной H_2SO_4 и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, где разведенная к-та, содержащаяся в исходном 20%-ном р-ре, постепенно заменялась на эквивалентное кол-во $Al_2(SO_4)_3$. Накопление катионов в электролите связано с растворением элементов, входящих в состав сплавов Al. Установлено, что интервал оптимальной конц-ии H_2SO_4 при анодировании Al, составляет 10—20% и соответственно содержание Al в электролите не должно превышать 17 *г/л*. Накопление в электролите ионов Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+} и Mg^{2+} не влияет на качество оксидной пленки. Конц-ия ионов Cu^{2+} в электролите не должна превышать 0,0125%; при более высоких конц-иях появляется брак, связанный с образованием в пленке красного или черного налета окислов меди. П. Щиголев

64016. **Обработка поверхности алюминия.** **Фулон** (Aluminium und seine Oberfläche. Foulon A.), Neue dtsch. Lackierer-Ztg, 1957, 8, № 3, 10—11 (нем.)

Описаны различные методы анодирования Al. М. Мельникова

64017. **Изоляция алюминиевых проводников анодированием.** **Патри, Приё** (Les conducteurs en aluminium isolé par oxydation anodique. Patrie Jos., Prieux Jean), Rev. aluminium, 1956, 33, № 238, 1179—1189 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. М. Мельникова

64018. **Ванны анодирования.** **Флюзен** (Batch anodizing. Flusin M.), Metal Ind., 1956, 89, № 20, 413—416 (англ.)

Рассматриваются роль контактов при анодировании мелких деталей из Al и его сплавов, конструкция применяемых корзин в зависимости от размера деталей, способы охлаждения электролита в них, подготовка деталей и корзин перед анодированием и технология анодирования и последующей обработки и контроля. З. Соловьева

64019. **Меднение в борфтористоводородных электролитах.** **Лайнер В. И., Величко Ю. А.,** Вестн. машиностроения, 1957, № 4, 60—64

Используется электролит состава (в *г/л*): $Cu(BF_4)_2$ 17—125; H_3BO_3 16; HBF_4 15. pH 1,2—04; т-ра 20—65°; $D_к = 2—100$ *а/дм*²; аноды — в чехлах из стеклянной ткани. Корректировка ванны производилась добавками $CuCO_3$, $NaHCO_3$ или HBF_4. Омеднять в таких р-рах железо непосредственно нельзя, необходим Ni- или Cu-подслой из цианистых ванн. Концентрационная

поляризация и склонность к шламообразованию в борфтористых электролитах меньше, чем в сернокислых. Допустимая *D* увеличивается с увеличением т-ры и конц-ии $Cu(BF_4)_2$ и перемешиванием. Сцепление с основой хорошее, осадки гладкие до 100 μ; в присутствии патоки получаются блестящие осадки. Описаны методы контроля р-ра, качества покрытий и предварительной подготовки образцов. М. Мельникова

64020. Электрохимическое выделение цинка на алюминиевых катодах с различно обработанной поверхностью. Зосимович Д. П., Кончук Т. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 240—248

Изучено влияние характера обработки Al-катодов на сцепление Zn-осадков, полученных из сернокислых электролитов с добавкой F-ионов. Показано, что в случае наличия толстой окисной пленки на Al (прокатанный Al) Zn не сцепляется с подкладкой даже при конц-ии F 500 *мг/л*. В случае тонкой окисной пленки (электрополированная поверхность) или в отсутствие ее (протравленная поверхность) сцепление усиливается, особенно при значительной конц-ии F-ионов. Микроскопич. наблюдение показало, что на прокатанном Al Zn значительное время выделяется в виде разбросанных кристаллов, а на протравленном Al быстро образуется сплошной слой Zn. Высказывается мнение, что сцепление Zn с Al определяется окисной пленкой. Тонкая окисная пленка довольно быстро растворяется в электролите, особенно при значительном содержании F-ионов, кристаллы возникают по всей поверхности Al-катода и сцепление Zn с Al становится значительным. В случае толстой пленки она не успевает раствориться и перекрывается разрастающимися кристаллами Zn, которые возникли в результате растворения пленки под действием F в отдельных местах. Zn сцепляется с Al лишь в отдельных участках, поэтому он легко снимается с него. З. Соловьева

64021. Измерение расхода цинковых электролитов. Буровой И. А., Петрова Л. Ю., Цветн. металлы, 1956, № 3, 33—37

Определен коэф. расхода (КР) для Zn-электролита и зависимость его от изменения физ.-хим. свойств электролита с целью установления условий, при которых изменение свойств электролита не влияет на КР. Обнаружено, что реальное изменение вязкости р-ра влияет на КР в большей степени при истечении через сопло, чем при истечении через диафрагму. Рекомендуется для измерения расхода электролита использовать острую диафрагму, КР которой изменяется на 1% по сравнению с КР для сопла, равного 6%. Установлено, что для диафрагм диам. 30, 40, 50 и 60 *мм* КР при различной вязкости р-ра (0,00478—0,0627 *см²/сек*) КР постоянен и равен 0,605. Для диафрагм диам. 20 *мм* КР равен 0,627 и также постоянен для р-ров с различной вязкостью. На основании исследований предложены две установки для автоматич. измерения расхода Zn-электролита, нашедшие применение в промышленном произ-ве. Погрешность измерения 2,5—3%. Ю. Петрова

64022. Изучение электролитического рафинирования цинка. II. Катодное осаждение свинца, растворенного в цинковом электролите. Ватанабэ, Фукусима (Studies on electrolytic refining of zinc. II. Cathodic deposition of lead dissolved in zinc electrolyte. Watanabe Motoo, Fukushima Seitaro), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, A8, № 5, 406—420 (англ.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1957, 35051) изучено влияние условий электролиза на электроосаждение Pb, растворенного в электролите при электрорафинировании Zn. Показано, что растворенный Pb осаждается на катоде преимущественно перед Zn, причем величина предельного тока определяется конц-ией Pb в р-ре. Увеличение плотности тока уменьшает содержание Pb по гиперболич. зависимости. Т-ра в интервале 30—50° не влияет на электроосаждение Pb. Pb распределяется равномерно по поверхности катода, хотя распределение тока неравномерное (в центральной части плотность тока меньше, чем по краям). Увеличение конц-ии H_2SO_4 в электролите снижает содержание Pb в осадке, что связано не только с растворимостью Pb, но и с вязкостью р-ра. Увеличение конц-ии Zn в электролите немного уменьшает содержание Pb, но в меньшей степени, чем плотность тока или H_2SO_4. Высказывается мнение, что при большом содержании Pb в электролите нельзя достичь малого содержания его в Zn-осадке изменением условий электролиза, так как Pb осаждается преимущественно перед Zn, и необходимо удаление его из электролита. Чем меньше Pb в электролите, тем меньше его в осадке, но отношение осажденного Pb к находящемуся в электролите увеличивается по мере уменьшения конц-ии Pb в электролите. З. Соловьева

64023. Система охлаждения в вакууме электролитического раствора сульфата цинка. Нагаока, Такаги (亜鉛電解液の眞空冷却装置に就て・長岡順吉，高城重武)，冷凍， Рэйто, Refrigeration, 1956, 31, № 349, 1—8 (японск.; рез. англ.)

В процессе рафинирования Zn охлаждение электролита необходимо для получения чистого продукта и предотвращения загрязнения свинцом. При охлаждении с помощью обычных теплообменников на теплопередающей поверхности образуется осадок гипса. Применяя двухступенчатое охлаждение посредством испарения, авторы избежали этого затруднения. В 1-й стадии электролит охлаждался от 60 до 35°, причем испаритель находился под вакуумом, созданным при помощи водоструйного конденсатора. Во 2-й стадии электролит охлаждался до 20°, причем испаритель находился под глубоким вакуумом, созданным при помощи парового эжектора; пар конденсировался затем в водоструйном конденсаторе. В. Левинсон

64024. Производство стальных листов, покрытых цинком и бондеризованных, на новом заводе Маргамской электроотделочной корпорации.— (The production of bonderized electro-zinc coated steel sheet at the new plant of Margam Electrofinishes Ltd.—), Metal Finish. J., 1957, 3, № 27, 103—110 (англ.)

Рассматривается планировка з-да и главных технологич. линий, технология различных хим. и электролитич. операций, а также контроль процессов при произ-ве стальных оцинкованных и бондеризованных листов. З. Соловьева

64025. Влияние материала анода на электроосаждение кадмия. Пахомова Г. Н., Чижиков Д. М., Цветн. металлы, 1957, № 1, 46—49

Исследованы условия получения металлич. Cd, содержание примесей в котором не превышает 0,01%. Исследованы различные материалы для анодов и показано, что получение чистого Cd (99,99%) невозможно на анодах, содержащих Pb. Обнаружено, что для анодов при получении чистого Pb можно с успехом использовать кремнистый чугун, содержащий 14% Si. Оптимальные условия электролитич. получения Cd с анодами из кремнистого чугуна: $D_к = 60$ *а/дм²*, т-ра 35°, нижний предел конц-ии Cd 20—30 *г/л*, расход анодов 0,009 *г/а-час*. Для получения чистого Cd содержание примесей в электролите не должно превышать (*г/л*): Zn 20, Fe 3, Ni 1, Co 0,5, Tl 0,3, Mn 12; Cu 1 *мг/л*. Ионы Mn, Fe, Cl и Tl, присутствующие в электролите, снижают ВТ Cd при электролизе с Pb — Ag-анодами. Ю. Петрова

64026. Электроосаждение из сульфаматных растворов. Часть I. Никель. Сатхьянараяна, Рама Чар (Electro-deposition from sulphamate solutions.

Part I — Nickel. Sathyanarayana S., Rama-Char T. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 2, 78—85 (англ.)

Сульфамат никеля приготовляется добавлением сульфаминовой к-ты к водн. суспензии $NiCO_3$. Конц. р-р сульфамата никеля очень стабилен на холоду и при повышенных т-рах. Аноды — никелевые, катод — Cu-пластинка, расстояние между электродами 2,5 *см*; время 20—30 мин. pH регулировался добавками твердой сульфаминовой к-ты. Буферные свойства р-ра сульфамата никеля с H_3BO_3 или без нее очень малы. Добавка 0,5 *M* H_3BO_3 + 0,1 *M* NaF резко увеличивает буферные свойства электролита. Потенциал разложения 1—2 н. р-ра сульфамата никеля 2,2—2,4 *в*; напряжение на ванне 2,5—3,5. На Ni, Cu, стали получаются светлые беспористые, легко полирующиеся осадки с хорошим сцеплением с основой. $ВТ_к$ = 100% при $D_к$ = 1—6 *а/дм²*, при перемешивании и очень высокой $D_к$ = 15 *а/дм²* ВТ уменьшается. $ВТ_а$ = 60—80% при комнатной т-ре и возрастает до 100% при повышении т-ры или добавке хлоридов. Катодный потенциал уменьшается с т-рой, pH или перемешиванием. Рассеивающая способность ванны хорошая (1—32%). В качестве блескообразователей применяют $CdSO_4$, $NiCl_2$ + сульфонат, натриевую соль β-нафталинсульфоновой к-ты. Оптимальные условия: состав р-ра (в *г/л*): сульфамат Ni 250 (~2 N); $NiCl_2$ 20; $Ni_{общ}$ 68; сульфамат (NH_2SO_3) 192; NaF 4; H_3BO_3 25; натриевая соль β-нафталинсульфокислоты 0,1. $D_к$ = 6 *а/дм²*; pH = 5,5; т-ра 40°. Описаны методы анализа и корректировки электролита. Библ. 30 назв. М. Мельникова

64027. Исследование возможности усовершенствования процесса электролитического хромирования. Соха, Жак (Badania możliwości usprawnienia procesu elektrolitycznego chromowania Socha Jan, Żak Tadeusz), Prace Inst. mech., 1957, 6, № 19, 62—70 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние ионов SiF_6^{2-} и SO_4^{2-} на процесс электролитич. осаждения хрома, если их конц-ия обусловливается произведением растворимости K_2SiF_6 и $SrSO_4$, т. е. работа саморегулирующейся ванны для хромирования. Рекомендуется ванна следующего состава (в *г/л*): CrO_3 250, K_2SiF_6 18, $SrSO_4$ 1, $SrCrO_4$ 2,5, $K_2Cr_2O_7$ 10. Этот состав обеспечивает постоянство конц-ии основных ионов во время работы. ВТ значительно выше, чем в обычных ваннах; он зависит от т-ры электролита и *D*. С ростом т-ры ВТ падает, причем это падение особенно заметно при низких *D*. Зона получения блестящих покрытий больше, чем в обычных ваннах. При т-ре, напр., 55° можно получить блестящие покрытия в интервале $D_к$ = 13—55 *а/дм²*. Микротвердость полученных осадков с увеличением $D_к$ падает, а начиная с $D_к$ = 35 *а/дм²* устанавливается приблизительно на одном уровне ~ 1250 *кГ/мм²*; механич. свойства хромированных описанным методом сталей остаются хорошими. Уменьшение твердости получаемого покрытия по сравнению с твердостью покрытия, получаемого в обычных ваннах, компенсируется уменьшением падения предела выносливости стали в результате хромирования. В саморегулирующейся ванне облегчено дополнительное хромирование, т. е. нанесение слоя Cr на имеющееся Cr-покрытие. Приведены результаты исследования микроструктуры изучаемых покрытий в зависимости от катодной *D* и т-ры, перечень возможных неполадок саморегулирующейся ванны, их причины и способы устранения, а также перечислены достоинства изучаемой ванны. В. Левинсон

64028. Определение железа в ваннах для хромирования. Детнер (Determining iron in chromium plating solutions. Dettner Heinz W.), Metal Finish., 1957, 55, № 2, 67 (англ.)

Описан новый комплексометрич. метод определения железа. В качестве индикатора употребляется 10%-ный р-р двунатриевой соли пирокатехин-3,5-дисульфокислоты. Методика: 5 *мл* р-ра разбавляют дистил. H_2O до 150—200 *мл*, добавками NH_4OH или H_2SO_4 доводят pH до 2,5 и добавляют 3 *мл* водн. р-ра индикатора, и р-р приобретает голубовато-зеленый цвет. Затем титруют 0,05 *M* р-ром двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты до исчезновения цвета и кол-во *мл* р-ра, пошедшего на титрование, умножают на 0,058, что дает содержание железа в *г/л* в исследуемом р-ре. М. Мельникова

64029. Дискуссия по статье: Грузенский «Электролиз расплава трихлорида висмута». Лунам (Fusion electrolysis of bismuth trichloride. By Paul M. Gruzensky. Discussion. Loonam A. C.), J. Electrochem. Soc., 1956, 103, № 12, 703—704 (англ.)

Обсуждается статья Грузенского (РЖХим, 1956, 65663) по электроосаждению Bi, в частности растворение металла в расплавленных галоидных солях, особенности электроосаждения Bi из водн. р-ров (высокая кислотность во избежание гидролиза и дендритообразование на катоде) и расход электроэнергии при этом. Рассматривается также возможность осаждения кристаллич. Bi из перхлоратных р-ров, структура их комплексов и экономичность осаждения Bi из них. З. Соловьева

64030. Производство электролитического свинца в Чехословакии. Крехл (Elektrolytické olovo — naše nová možnost? Krechl František), Chem. průmysl., 1957, 7, № 2, 81 (чешск.)

Обсуждается вопрос целесообразности строительства з-да для получения электролитич. свинца в Чехословакии. И. Еливек

64031. Испытание толщины электролитических осадков. Ходжес (Thickness testing of electrodeposits. Hodges Everett A.), Metal Finish. Guidebook-Directory, 1956, 24, Westwood, N. J. Finish. Publ. Inc., 1955, 486, 488—495 (англ.)

Описан ряд методов определения толщин электролитич. покрытий: микроскопич., магнитный, хим., и анодного растворения (капельный и струйный). З. Соловьева

64032. Определение толщины металлических покрытий. I часть. Бермудес-де-Кастро-и-Москера (Determinación del espesor de capa en recubrimientos metálicos.— I parte. Bermúdez de Castro y Mosquera José M.), Bol. Sindic. nac. metal, 1957, 16, № 176, 16—19 (исп.)

64033. К определению сцепляемости металлических покрытий на проволоках. Франке (Zur Ermittlung des Haftvermögens von metallischen Überzügen auf Drähten. Franke Ernst A.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 2, 53—59 (нем.)

Предложен ряд новых методов испытаний прочности сцепления металлич. покрытия с основным металлом проволоки (П), в которых испытуемая П подвергается более сильным, чем обычно, и (или) изменяющимся по величине длительным напряжениям: 1) вальцовка П между двумя вращающимися навстречу друг другу цилиндрами; 2) испытание на изгиб — растяжение; 3) намотка и размотка П с помощью конич. барабана; 4) многократная перемотка П с одного конич. барабана на другой, расположенных так, что наименьшее сечение одного барабана лежит против наибольшего сечения другого; 5) многократная перемотка П с одного конич. барабана на другой, расположенных так, что сечения равной величины лежат друг против друга; 6) испытание ударами маятника; 7) испытание ритмич. ударами с помощью удар-

ного механизма. Доброкачественное покрытие не должно отслаиваться или осыпаться при определенной величине и (или) длительности напряжения, зависящей от метода испытания. Л. Уваров

64034. **Резиново-смоляной материал в гальваническом цехе. Паттерсон** (Rubber-resin material in the plating shop. Patterson P. D.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 2, 53 (англ.)

Описан новый материал, полученный из каучука и фенолформальдегидной смолы и названный «фортифлексом». Фортифлекс отличается хорошей кислотоустойчивостью, достаточной эластичностью и значительной прочностью. Описано применение его в гальванич. цехах для изготовления травильных корзин, контейнеров и травильных баков. В. Ельцов

64035. **Применение ионообменников в гальванотехнике. Фуррер** (Die Verwendung von Ionenaustauschern in der Galvanotechnik. Furrer Ferdinand), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 2, 72—81 (нем.)

Рассматривается применение ионообменных смол в гальванотехнич. и металлообрабатывающей пром-сти: 1) обезвреживание сточных вод — извлечение хроматов и цианидов анионообменными смолами; 2) регенерация к-т; 3) извлечение из промывных вод гальванотехнич. произ-ва Ni, Cu, Sn. О. Альтшулер

64036. **Автоматическое гальваническое покрытие цинковых литых деталей. Хорвик** (Automatic plating of zinc die castings. Horvick Ernest W.), Metal Finish, 1957, 55, № 1, B52—55 (англ.)

Описан автомат для хромирования и золочения. Подача матриц на подготовительные операции осуществляется по конвейерной системе в стеллажах, после этого матрицы перегружаются на конвейер автомата, в котором производится меднение, никелирование и хромирование или золочение со всеми вспомогательными операциями, а также контроль качества выполненных работ по отдельным стадиям процесса. Электролиты непрерывно фильтруются. Общая длина автомата 21,34 *м*, общая длина конвейерной системы 195,1 *м*. Ежедневная производительность установки составляет 120 000 единиц изделия. П. Клепцов

64037. **Нанесение гальванических покрытий на мелкие детали. Услар** (Massengalvanisierung in der Elektrotechnik. Uslar Horst v.), Elektro-Anz., 1957, № 16—17, 144—146 (нем.)

Описаны автоматы, используемые для покрытия мелких деталей. Я. Матлис

64038. **Некоторые данные по американскому опыту массовой обработки больших и малых деталей в барабанах. Ло** (It is cheaper by tumbling. Some comments on American experience in the mass finishing of large and small components. Laux Leon E.), Metal Finish., J., 1957, 3, № 26, 67—69, 70 (англ.)

Рассматриваются экономич. и технологич. вопросы процесса механич. обработки металлич. поверхностей во вращающихся барабанах. З. Соловьева

64039. **Центрифуги в гальванотехнике. Лендер** (Zentrifugen in der Galvanotechnik. Lender Horst G.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 21, 295—296 (нем.)

64040. **Вытяжная вентиляция в гальванических цехах и смежных производствах. Фишлок** (Fume exhaustion in the plating and allied industries. Fishlock D. J.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 4, 103—108 (англ.)

Обсуждаются основные черты различных типов вытяжного оборудования и конструктивные материалы. З. Соловьева

64041. **Автоматизация в гальванотехнике. Пфанхаузер** (Die Automatisierung in der Galvanotechnik. Pfanhauser W. O.), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1957, 12, № 1—2, 12—13 (нем.)

64042. **О напряжении разложения криолит-глиноземных расплавов. Антипин Л. Н.,** Цветн. металлы, 1957, № 2, 58—60

При измерении напряжения разложения в криолит-глиноземных расплавах наблюдаются большие расхождения (0,5—2,3 *в*) для анодов из углеродистого материала. Полученные различными исследователями результаты не соответствуют термодинамически рассчитанным для р-ций: $Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$, $Al_2O_3 + {}^3/_2C = 2Al + {}^3/_2 CO_2$. Причины расхождений заключаются в том, что на аноде протекают сложные электрохим. р-ции, и экстраполяция I — V кривой на $I = 0$ допустима лишь при учете соотношения плотностей тока на обоих электродах. Б. Лепинских

64043. **Зависимость критической плотности тока от содержания глинозема в электролите алюминиевой ванны. Антипин Л. Н., Важенин С. Ф., Тюрин Н. Г.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 177—179

Полученная авторами зависимость крит. плотности тока ($D_{кр}$) от содержания глинозема в электролите (в % P) имеет резко выраженные максимумы и минимумы и поэтому не может быть выражена с помощью простейших эмпирич. ф-л типа $D_{кр} = A\sqrt[3]{P^2}$. Б. Лепинских

64044. **Деформация катодных блоков алюминиевых ванн в процессе электролиза. Рапопорт М., Самойленко В. Н.,** Цветн. металлы, 1957, № 2, 44—51

Разработана установка для измерения деформаций катодных блоков при электролизе криолит-глиноземных расплавов. В графитовый тигель (анод) устанавливался на изоляционной подставке углеродистый образец (катод), который подвергался нагрузке. В тигле расплавлялись фториды, между электродами пропускался ток и определялся коэф. деформации (δ) образца по ур-нию: $\delta = (\Delta l/lt) \cdot 10^5$, где Δl — приращение образца, l — первоначальная длина, t — время протекания электролиза, в мин. Установлено, что деформации возникают лишь при пропускании тока; δ зависит от составов образцов и электролита. С повышением отношения NaF/AlF_3 и понижением т-ры оно растет, а с увеличением нагрузки — падает. Предварительное пропитывание образца электролитом повышает его стойкость. Изменение D с 0,26 до 0,9 *а/см²* увеличивает деформацию на 20—25%. Б. Лепинских

64045. **Электролитический титан. Дин** (Electrolytic titanium. Dean R. S.), Metal Ind., 1957, 90, № 8, 143—146 (англ.)

Обзор ряда американских работ по электролитич. получению Ti из расплавленных солей. Рассматривается электрохим. поведение анодов из сплавов Ti с O_2 в различных расплавах ($NaCl$, $TiCl_3 + SrCl_2 + NaCl$, $NaCl + TiCl_2$ или $TiCl_3$ и др.) в зависимости от содержания в них O_2 и методы анализа электролитов на содержание хлоридов Ti. Библ 8 назв. З. Соловьева

64046. **Электролизер для высоких температур. Шовен, Кориу, Ире** (Cellule électrolytique pour hautes températures. Chauvin G., Coriou H., Huré J.), Métaux (Corros.-inds), 1957, 32, № 377, 10—17 (франц.)

При получении некоторых металлов, напр. циркония, необходимо защитить продукт от доступа кислорода, который, загрязняя металл, сильно ухудшает его качества. Описан лабор. электролизер для подобных целей. В металлич. реторту, находящуюся в электрич. печи сопротивления, помещается никелевый тигель,

служащий анодом. Верхняя часть реторты снабжена особой конструкции задвижками, герметизированными резиновыми прокладками и охлаждаемыми водой. Задвижки позволяют вводить в электролизер катод или извлекать его вместе с образовавшимся на нем кристаллич. осадком и перемещать его в объемную герметич. охлаждаемую камеру без соприкосновения с воздухом. Аппарат может работать в вакууме или с заполнением аргоном. При разбавлении анодного хлора аргоном до конц-ии хлора 5% Ni достаточно коррозионностоек при 850°. Охлаждаемые водою детали могут быть и стальными. Преимущества аппарата: отсутствие пористых материалов (огнеупоры, графит и т. п.) позволяет легко достигать вакуума порядка 10^{-4}—10^{-5} *мм.* рт. ст; удается получать цирконий с содержанием 0,004% кислорода; аппарат легко поддается очистке, так как состоит только из металлич. деталей. Конструкцию аппарата можно увеличить до промышленных масштабов. В. Машовец

64047 Д. **Электрохимическое оксидирование меди.** Львов А. Л. Автореф. дисс. канд. хим. н., Саратовск. ун-т, Саратов, 1957

64048 Д. **К вопросу электроосаждения никеля из сернокислых растворов.** **Плигинская Л. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии. АН СССР, М., 1957

64049 П. **Электроды для аккумулятора** (Electric accumulator electrodes) [Accumulatoren-Fabrik A. G.]. Англ. пат., 736692, 14.09.55

Щелочной аккумулятор имеет положительный электрод, абсорбирующий водород, состоящий из Ag или его соединения (Ag_2O). Порошок Ag может быть смешан с чешуйками Ni или с $Ni(OH)_2$. М. Мельникова

64050 П. **Электролизер.** **Рокуэлл** (Electrolytic cell. Rockwell Francis H.). [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2742420, 17.04.56

Запатентован электролизер для электролиза р-ра NaCl с вертикальной фильтрующей диафрагмой высокой производительности, в котором достигнуто уменьшение потерь энергии в корпусе катода и токоподводящих шинах и более равномерное распределение тока по катодным ячейкам за счет обкладки стенок электролизера, обеспечивающих подвод тока к катодным ячейкам, листами Cu. Кроме того, по периметру ванны расположена токопроводящая Cu-шина дополнительно улучшающая распределение тока по электролизеру. Применение Cu позволяет уменьшить толщину стальных стенок электролизера и тем самым уменьшить его вес. В. Ельцов

64051 П. **Конструкция дна электролитической ванны.** **Бейкер, Бирд** (Electrolytic cell base structure. Baker Jose C., Beard Oscar). [Diamond Alkoli Co.]. Пат. США, № 2742419, 17.04.56

Предлагается следующая конструкция дна электролитич. диафрагменной ванны для электролиза р-ров NaCl. Дно — железная чаша — заливается легкоплавким мягким металлом или сплавом (типа Pb). При застывании металл прочно закрепляет заранее помещенные в чашу вертикальные графитовые аноды и обеспечивает хороший электрич. контакт. Далее слой застывшего электроплавкого металла или сплава покрывается слоем органич. лака или смолы. Таким же материалом покрываются и нижние части графитовых анодов на высоту до 25 *см.* После этого дно ванны заливается цементом или бетонируется на высоту до 25 *см.* И. Ерусалимчик

64052 П. **Процесс электролитической регенерации водных щелочных растворов, содержащих меркаптиды** (Procédé de régénération electrolytique de solutions alcalines aqueuses contenant des mercaptides) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd]. Франц. пат. 1111437, 27.02.56

Процесс электролитич. регенераци водн. щелоч. р-ров, содержащих меркаптиды, отличается тем, что для электролиза применяются отожженные Ni-аноды, причем регенерируемый электролит подается на анод, а также конструкцией электролитич. ячейки. З. Соловьева

64053 П. **Очистка сплавов магния.** **Хиггинс** (Cleaning of magnesium base alloy castings. Higgins W. F.) [Magnesium Elektron, Ltd]. Англ. пат. 721445, 5.01.55

Сплавы на основе Mg анодно обрабатываются в водн. р-ре NH_4F или $NH_4F\cdot HF$ (от 2 вес. % до насыщения). Р-р может содержать NH_4OH (5—5 вес.%), небольшие кол-ва фторидов щел. металлов или других солей (сульфаты, нитраты, бораты и фосфаты). Применяется переменный или постоянный ток. М. Мельникова

64054 П. **Электрополировка золотых изделий** (Process for electrolytically polishing articles made of, or substantially of, gold) [Siemens & Halske A.-G.]. Англ. пат., 724829, 23.02.55

Изделия, изготовленные в основном из золота, обрабатываются анодно в р-ре состава (в %): KCN 4—8, $K_3Fe(CN)_6$ 4—20, Na_3PO_4 1—5, KOH 0,2—1,5. D_a = 50—150 *а/дм²*; т-ра 60—95°. М. Мельникова

64055 П. **Электроосаждение мышьяка из кислых электролитов.** **Лоренс, Кросдейл, Сполдинг** (Electrodeposition of arsenic from acid electrolytes. Lawrence Kenneth L., Croasdale Harold B., Spaulding Hugh K.), [American Smelting and Refining Co.]. Пат. США 2742415, 17.04.56

Электролит, упаренный до конц-ии к-ты $\sim$ 550 *г/л* и содержащий As $>$ 4,5 *г/л*, подвергается двухступенчатому электролизу. В 1-й ступени электролиз ведется с нерастворимым анодом для электроосаждения Cu до тех пор, пока еще катод не становится слишком мягким вследствие осаждения As. Затем электролит вновь упаривают до содержания к-ты $\sim$550—800 *г/л.* Во 2-й ступени электролиз ведется с нерастворимым анодом до уменьшения содержания As в электролите $<$ 4,5 *г/л.* При наличии в электролите Ni и As в таком же кол-ве 1-я ступень электролиза после упаривания продолжается до содержания Cu в электролите $\sim$9 *г/л.* После упаривания и 2-й ступени электролиза, когда содержание As в электролите станет $<$ 4,5 *г/л*, электролит вновь подвергается упариванию и охлаждению до кристаллизации $NiSO_4$. З. Соловьева

См. также: Хромирование 63193. Электролиз расплавов 63205. Электросинтез тетраацетата Pb 63203. Электросинтез этана 63204

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

64056. **Пластичность сырых материалов и керамических масс.** **Бодран** (La plasticité des matières premières et des pâtes céramiques. Baudran A.), Silicates industr., 1956, 21, № 5, 219—229 (франц.)

Для изучения пластичности был применен прибор, сконструированный Национальным ин-том силикатов в Монсе, позволяющий одновременно измерять усилие, необходимое для деформации, и величину послед-

ней. Дается описание прибора. Результаты определений пластичности различных керамич. масс представлены в виде графиков, на оси абцисс которых дана величина деформаций, а на оси ординат — потребное для нее усилие. Кривые отчетливо позволяют судить о величине пластичности масс и предугадывать ее поведение при различных способах формования

С. Туманов

64057. **Новый метод определения термической стойкости керамических изделий.** Мекер (Contribution à l'étude des chocs thermiques sur les matériaux céramiques. Méker G.), Chaleur et ind., 1957, 38, № 378, 3—6 (франц.)

Автором сконструирована новая установка для определения термич. стойкости керамич. изделий, состоящая из печной камеры, в центре свода которой имеется вертикальная горелка. Под камеры снабжен колесами и может легко выдвигаться наружу и устанавливаться под соплом со струей холодного воздуха. Испытуемый кирпич подвергается повторным нагревам и охлаждениям. Интенсивность пламени горелки контролируется манометрами, установленными на подводах газа и воздуха, поступающих под давл. 150 *г/см²*. О термич. стойкости судят по трещинам, появляющимся на изделиях. Для оценки термостойкости обычных огнеупоров достаточно 3—5 теплосмен, силлиманитовых 10—15.

А. Говоров

64058. **Фильтрация глиняных суспензий.** Брелер (Ein Gerät zur Filtration von Tonsuspensionen. Brehler B.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 3, 63—64 (нем.)

Приводится схема и описание фильтрационного цилиндра с мешалкой. Фильтрация происходит под давл. 2 *атм*. Время, потребное для фильтрации тонких фракций глин, по сравнению с обычной отсасывающей фильтрацией сокращается на 1/3.

С. Туманов

64059. **Пептизация разных сортов глин.** Барна (Agyagféleségek peptizációja. Barna Jànos), Építőanyag, 1956, 8, № 8, 308—310 (венг.)

Разработан способ извлечения из глин частиц, обладающих кол. свойствами, состоящий в следующем: 2 навески по 1 *г* размолотой глины смешивают и выпаривают соответственно с 2, 4, 6, 8, 10... *мл* 1%-ного р-ра соды и примерно с 5 *мл* дистил. воды. После этого содержимое чашки переносят в стаканы, содержащие 1 и 2 *л* теплой дистил. воды, и перемешивают 1—2 часа. Р-рам дают постоять 1—3 дня. Воду сливают, остаток выпаривают, сушат и взвешивают. Поскольку 2-*л* разбавление дает бо́льшую величину пептизации, то определение нужно вести с бо́льшим разбавлением и с оптимальной дозировкой соды. Приведены табл цы по пептизации венгерских глин. Библ. 10 назв.

Д. Пюшпеки

64060. **Методика определения температур ликвидуса и солидуса при изучении диаграмм плавкости и диаграмм состояния высокоогнеупорных окислов.** Будников П. П., Тресвятский С. Г. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 520—536

Описаны следующие методы определения т-р ликвидуса. 1. Плавление (П) конич. или цилиндрич. образцов на воздухе в пламени горелок (кислородно-ацетиленовой и керосино-кислородной), в электрич. дуге, в электрич. печах с нагревательными элементами из высокоогнеупорных окислов и в «солнечных печах». 2. П конич. или других образцов в нейтр. газах или в вакууме в электрич. печах с угольными или металлич. нагревателями. 3. П мелких кусочков в-в во взвешенном состоянии в нейтр. среде. 4. П цилиндрич. образцов в тиглях с применением механич. индикатора для определения т-ры П. Определяют т-ры ликвидуса и солидуса методом термич. анализа с применением W-Mo-термопары, позволяющей проводить исследования до 2100°. Библ. 32 назв.

В. Кушаковский

64061. **Применение рентгеновских лучей для исследования керамических материалов.** Пинес Б. Я. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 537—545

Кратко описываются возможности использования рентгеновских лучей для исследования керамич. материалов: дефектоскопия изделий, рентгеноспектральный анализ, определение атомной структуры кристаллич. в-в, определение структурных характеристик кристаллич. систем (фазовый состав, конц-ия твердых р-ров, дисперсность кристаллич. фаз, микродеформаций) и др. Кратко описывается методика электрич. регистрации рассеянного рентгеновского излучения.

Д. Левин

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

64062. **Развитие тонкой керамики за последние 30 лет.** Цвеч (Die Fortschritte der Feinkeramik in den letzten 30 Jahren. Zwetsch A.), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 1, 5—6 (нем.)

Краткий обзор. Библ. 52 назв.

С. Туманов

64063. **Вода как керамическое сырье.** Фелпс, Магуайр (Water as a ceramic raw material. Phelps G. W., Maguire S. G., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 11, 422—426 (англ.)

Присутствие растворенных солей в воде, употребляемой на керамич. з-дах, недостаточно принимается во внимание. Данные, собранные на большом числе з-дов, свидетельствуют о возможности накопления солей на поверхности отлитых изделий с пагубными последствиями для глазури. Авторы изучили влияние введения ионов Ca^{2+} в воду в виде $Ca(OH)_2$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2$ на свойства шликера для санитарных изделий. Результаты показывают, что небольшие изменения конц-ий солей в воде могут изменять свойства шликера вплоть до непригодности. Так, присутствие солей увеличивает необходимую добавку силиката Na, уменьшая текучесть шликера. В случае присутствия значительного кол-ва $CaSO_4$ или $CaCl_2$, не компенсирующегося избытком добавки разжижающего электролита, текучесть шликера сильно падает, и он становится неприменимым. Применение воды, очищенной от солей, предохраняет от неожиданных изменений литейных свойств шликера, получающихся вследствие возможных изменений конц-ии солей.

А. Говоров

64064. **Деаэрация шликера I. Определение содержания воздуха в шликере.** Найто, Окуда (スリップの脱ポウの研究・第 1 報. 氣ホウ量の測定について. 内藤隆三, 奥田博), 名古屋工業技術試験所報告, Нагоя когё гидзюку сикэнсё хококу, Repts Govt Industr. Res. Inst. Nagoya, 1956, 5, № 2, 100—105, 11 (японск.; рез. англ.)

Предлагается новый простой метод для определения содержания воздуха в шликере. Метод был опробован на шликерах с различной вязкостью и тиксотропностью. Установлено, что скорость деаэрации высока, если шликер перемешивать.

В. Клыкова

64065. **Консистенция керамических шликеров. Новый ротационный вискозиметр и некоторые предварительные результаты.** Мур, Дейвис (The consistency of ceramic slips. A new rotational viscometer and some preliminary results. Moore F., Davies L. J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 5, 313—338 (англ.)

Описан новый тип ротационного вискозиметра, обеспечивающего измерения в широком интервале скоростей сдвига и пригодного, в частности для изучения тиксотропных изменений. Приведены кривые скорость сдвига (сек$^{-1}$) — напряжение сдвига (*дн/см*^{2}), характеризующие консистенцию самых разнообразных керамич. шликеров (суспензии из глин, чистых глинистых минералов, керамич. масс и глазурей); указано, что они могут принадлежать к самым различным реологич. типам (пластичные, псевдопластичные, тиксотропные, отрицательно-тиксотропные и их сочетания). Описаны методы превращения эксперим. результатов в абс. единицы величины сдвига. М. Карапетьянц

64066. Структура фарфора и его свойства. Будников П. П., Геворкян Х. О. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 183—198

Описываются сырьевые материалы, используемые в произ-ве фарфора, основные производственные процессы, предшествующие обжигу, и обжиг фарфора. Указывается, что химико-структурные процессы образования фарфора во время обжига определяются изменениями, происходящими при нагревании каолина. Анализ исследований по этому вопросу позволил сделать заключение, что продуктами внутримолекулярных твердофазных превращений каолинита в процессе нагревания являются муллит и свободный избыточный кремнезем в виде кристобалита. В микроструктуре фарфора различаются следующие составляющие: остаточный кварц, полевошпатовое стекло, кремнеземполевошпатовое стекло, муллит в пределах каолинитового остатка, муллит в пределах полевошпатового стекла. Приводится схема образования фарфора, включающая 5 последовательно протекающих процессов: 1) процессы в твердой фазе; 2) появление жидкой фазы в результате плавления полевого шпата, образующийся при этом расплав склеивает твердые частицы; 3) уменьшение вязкости жидкой фазы в результате повышения т-ры, сопровождающееся усилением действия поверхностных сил на границах фаз и интенсивной усадкой материала; 4) период взаимодействия полевошпатового расплава с кремнеземом, сопровождающийся образованием кремнезем-полевошпатового расплава: 5) диффузионный период обжига, соответствующий периоду высокотемпературной выдержки на кривой заводского обжига. В этот период происходит более равномерное распределение кристаллич. новообразований в массе в пределах полевошпатового расплава и значительное уменьшение размеров остаточного кварца вследствие продолжающегося оплавления. Рассматривается влияние минерализаторов на свойства фарфора. Библ. 62 назв. Г. Масленникова

64067. Опыты применения минерализаторов для понижения температуры обжига технического фарфора. Часть II. Виноградов, Вельгус (Próby zastosowania mineralizatorów dla obniżenia temperatury wypalania porcelany technicznej. Część II. Winogradow Leon, Wielgus Józef), Szkło i ceram., 1956, 7, № 12, 360—362 (польск.)

На основе благоприятных результатов лабор. опытов (I часть см. РЖХим, 1957, 27675) была выпущена опытная полузаводская партия электротехнич. фарфора (ЭТФ) из массы (в вес.%); смесь каолинов и глин 53,8, полевой шпат 21,3, кварц 24,9, с добавкой ZnO 2. Массу готовили помолом сырых материалов в мельнице мокрого помола до остатка на сите 0,06 *мм*. 3,9%; влажность массы 21—23%. Обжиг образцов и пробных электроизоляторов производили при 1300°, т. е. на 110° ниже, чем обычный ЭТФ (т-ра обжига 1410°). Свойства ЭТФ с т-рой обжига 1300°: $\sigma_{разр}$ 372—525 *кг/см*^{2}, $\sigma_{изг}$ 718 *кг/см*^{2}, $\sigma_{уд}$ 4,29 *кг/см*^{2}, пробивная напряженность 21 *кв/мм*, об. электрич. сопротивление $6{,}67 \cdot 10^{13}$ *ом. см*, tgδ (при 60 *гц*) 0,0232—0,0228. По всем показателям опытный ЭТФ отвечает технич. условиям и не уступает обычному ЭТФ. С. Глебов

64068. Процесс образования фарфора — муллитизация. Виноградов, Кобус (Proces powstawania porcelany — mulityzacja. Winogradow Leon, Kobus Wiesław), Szkło i ceram., 1957, 8, № 3, 70—73 (польск.)

Рассмотрен минералогич. состав фарфора (Ф) и изложены процессы минералообразования в черепке Ф, история изучения системы $Al_2O_3 - SiO_2$ и точки зрения разных авторов (главным образом советских) на процесс муллитизации алюмосиликатных масс при обжиге. Для наиболее полного протекания муллитизации Ф, по мнению авторов, необходимо: а) обязательное введение в Ф-массы достаточного кол-ва каолина; б) возможно тонкий предварительный помол сырья для Ф-масс, так как скорость муллитизации обратно пропорциональна квадрату радиуса частичек шихты в пределах от 0,036 до 0,15 *мм*; в) введение в Ф-массы минерализаторов (ZnO, $MgCl_2$) и г) замедление подъема т-ры при обжиге Ф в интервале второго экзотермич. эффекта (образование муллита) 1158—1300°. С. Глебов

64069. Улучшение качества литейной фарфоровой и санитарно-фаянсовой массы. Куков, Косева (Подобряване качеството на отливната порцеланова и санитарно-фаянсова маса. Куков С., Косева Н.), Лека промишленост, 1956, 5, № 7, 24—27 (болг.)

Для уменьшения вредного действия переменной жесткости воды можно применять натрий-дубильный экстракт (ДЭ). ДЭ относится к лиофильным коллоидам, стабильность которых в воде объясняется образованием больших гидратных оболочек около частиц. Вследствие большой поверхностной активности эти частицы ориентируются на грани двух фаз, обволакивают частицы глины или каолина тонкой водяной пленкой, лиофильные группы которой повернуты к дисперсной среде. Происходящая поэтому дополнительная сольватация диспергированной массы является главным фактором исключительной стабильности дисперсной системы глина — вода (в присутствии определенного кол-ва щелочей). По этой причине ДЭ сильно диспергирует глинистые и каолиновые частицы и одновременно действует как защитные коллоиды, которые делают глинистые частицы мало чувствительными к электролитам, исключают вредное действие сильных к-т и не образуют гели. Применяется ДЭ совместно с другими электролитами (жидким стеклом, содой), однако кол-во их берется меньше, чем обычно. ДЭ значительно уменьшает тиксотропию, увеличивает прочность изделий в высушенном состоянии, улучшает их обрабатываемость. В отличие от других применяемых электролитов при добавлении избытка ДЭ нет опасности загустевания шликера. Уменьшение содержания соды (жидкого стекла) увеличивает продолжительность службы гипсовых форм для литья. Применение ДЭ позволяет также уменьшить время диспергирования глины с 10 до 2—3 час. В. Рыжиков

64070. Предвидение стойкости в службе некоторых керамических изделий. Канцер (La prevision des qualités d'endurance de certains produits ceramiques. Kantzer), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 32, 3—8 (франц.; рез. англ., нем.)

Изложены некоторые общие соображения по вопросу о пригодности ускоренных методов испытания керамич. изделий для предсказания их стойкости в условиях службы. Определения механич. характеристик изделий (ударная прочность, устойчивость против истирания и т. д.) дают достаточно близкие к практике службы результаты лишь в том случае если соблю-

ден принцип Мопертюи, при котором связи между материальными точками не зависят от их геометрич. положения и от времени; такие условия соблюдаются при испытании стекловидных или псевдостекловидных материалов, практически нечувствительных к усталости; наоборот, для гетерог. материалов неизбежны большие ошибки. При ускоренных определениях хим. устойчивости материалов следует увеличивать поверхность частиц путем мелкого помола. Приведен пример успешного определения хим. устойчивости кислотоупорной керамики путем оценки способности протравленных к-тами поверхностей изделий воспринимать слой Ag. При термич. испытаниях следует избегать отклонений т-ры и энтропии системы при переходе от лабор. методики к практике. А. Говоров

64071. Керамика из окиси алюминия. Часть I. Лакс Aluminum oxide ceramics. Part I. Luks Daniel W.), Ceramic Ind., 1956, 66, № 6, 109—112 (англ.)

Предлагается использовать высокоглиноземистое сырье (> 80% Al_2O_3) для изготовления технич. керамики. Отмечается, что высокая механич. прочность, высокая теплопроводность, хорошие электрич. свойства, твердость, коррозионная стойкость, плотность и дешевизна керамич. изделий из Al_2O_3 позволяют применять эти изделия во многих областях техники. Описывается применение керамики из Al_2O_3 в электротехнике, электронике, для запальных свечей, футеровок и шаров для мельниц, сопел пескоструйных аппаратов и т. д. Приведены данные, характеризующие физ. свойства высокоглиноземистых керамич. изделий с различным содержанием Al_2O_3 и результаты хим. анализа шести партий продажной керамики. В. Кушаковский

64072. Долговечные маточные формы в керамической промышленности. Рау (Dauerhafte Mutterformen für die keramische Industrie. Rauh C.), Euro — Ceramic, 1957, 7, № 2, 27—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Дано описание произ-ва маточных форм из запатентованного состава «Stonex» и их свойств. Е. Штейн

64073. Применение эпоксидных смол для армирования керамики металлом. Ивлиев Н. Н., Гузанова Г. М., Тр. Гос. центр. н.-и. ин-та технол. и организ. произ-ва, 1956, вып. 4, 21—30

Для армирования керамики металлом разработана армировочная композиция более высокого качества, чем бакелитовая. Состав композиции (в вес. ч.): эпоксидная смола эд-61, малеиновый ангидрид 0,4; стеатит молотый обожженный 3,5—4 или 0,7—1,5. Пасту готовят следующим образом: в подогретую до 70—80° смолу вводят малеиновый ангидрид, смесь размешивают до полного растворения ангидрида и после этого вводят наполнитель, нагретый до той же т-ры. Детали перед обработкой тщательно очищают и обезжиривают. Заармированные детали помещают в термостат и выдерживают в нем в течение 12 час. при 100°, или 4 час. при 120°, или же 2—3 час. при 140°. Особенности армировочной пасты из эпоксидной смолы по сравнению с бакелитовой: более высокие адгезионные и механич. показатели; отсутствие р-рителя, что уменьшает пористость, упрощает технологич. операции и сокращает производственный цикл; пониженная стоимость. Г. Масленникова

64074. Спекание порошков. Кубо, Кандзикара (粉末の焼結・久保輝一郎，神力喜一），化學， Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 5, 69—74 (японск.)

Обзор по вопросам спекания керамич. изделий из металлич. порошков W, Mo, Ta, карбидов, нитридов и силицидов этих металлов. Библ. 22 назв. В. Клыкова

64075. Керметы и их свойства. Черепанов А. М. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 349—358

Обзор. Библ. 38 назв. В. Кушаковский

64076. Ферриты. Евсеев В. И., Электричество, 1956, № 9, 23—32

Краткий обзор особенностей строения и технологии изготовления ферритов, основных магнитных характеристик их в постоянных и переменных магнитных полях, частотной и температурной зависимости магнитных свойств, особенностей поведения при сверхвысоких частотах (эффект Фарадея), преимуществ сравнительно с металлич. ферромагнетиками и применения их в радио- и телевизионной аппаратуре, вычислительных машинах и пр. Приведены характеристики некоторых ферритов отечественных марок. Б. Сомин

64077. Ферриты в системе $MgO - MnO - Fe_2O_3$, дающие прямоугольную петлю гистерезиса. Альберс-Шёнберг (Square hysteresis loop ferrites in the system $MgO - MnO - Fe_2O_3$. Albers-Schoenberg Ernst), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 7, 276—278 (англ.)

В системе $MgO - MnO - Fe_2O_3$ имеются ферритные материалы, характеризующиеся прямоугольной петлей гистерезиса с резко выраженными углами. Эта группа ферритов успешно применяется в электрич. счетных машинах в качестве ячеек магнитного запоминающегося устройства. Магнитные материалы такого типа могут менять характер намагничивания с исключительно большой скоростью. Приведена характеристика электромагнитных свойств соединений Mg — Mn — феррит и Mg — Mn феррит — CaO. На тройной диаграмме $MgO - MnO - Fe_2O_3$ показана область, ограничивающая соединения, которые дают прямоугольную петлю гистерезиса и оптимальный участок, ограниченный линиями, отвечающими содержанию 40 и 45 мол.% Fe_2O_3. Добавка CaO вызывает увеличение продолжительности изменения знака намагничивания с 1 до 5 μсек. Некоторые другие элементы, особенно обладающие относительно большим ионным радиусом, оказывают такое же действие. Кратко описана технология изготовления изделий (колец) из ферритов весом 5 *мг* каждое. Особо тщательно должен производиться обжиг изделий. Вначале обжиг производят в воздушной среде, а затем в среде, лишенной кислорода. Абсорбированный изделиями кислород удаляется с помощью нейтр. газа. И. Смирнова

64078. Формуемость пластичных керамических масс. Хазе (Die Bildsamkeit plastischer keramischer Massen. Haase Th.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 2, 27—33 (нем.)

Формуемость определяет способность твердого материала реагировать на воздействие внешних сил с изменением формы, но без потери связанности элементарных частиц. Величину формуемости автор выражает отношением прочности материала на разрыв σ к его вязкости $\eta : B \sim \sigma/\eta$. На измененном приборе Pfefferkorn'а демонстрируется, что формуемость керамич. масс при быстрой формовке возрастает. Причина этого явления кроется в падении вязкости массы при быстрой деформации, что экспериментально подтверждается измерением вязкости массы при различных с оростях деформации с помощью сконструированного автором вискозиметра. При медленной деформации течение массы происходит слоями, с повышением же скорости оно все более приближается к истечению идеальной жидкости. Структурирование массы является следствием медленного течения. При высоких скоростях истечения «структура» пропадает. С. Туманов

64079. **Технический контроль приготовления глиняных формовочных масс.**— (Watch your clay preparation.—), Cefamic Ind., 1956, 67, № 6, 90—91, 119 (англ.)

Описаны методы контроля с целью достижения равномерности состава массы, отсутствия загрязнений и посторонних включений, оптимальной влажности и плотности. Л. Плотников

64080. **Влияние химического состава глин и вносимых в них добавок на механическую прочность кирпича на сжатие. Болтенков Н. В.,** Тр. Туркм. с.-х. ин-та, 1956, 8, 357—366

Малое содержание в глине тонкодисперсных глинистых в-в и повышенное содержание солей уменьшает ее предел прочности при сжатии. Обожженные образцы из Ашхабадской глины (АГ), содержащей 9,43% глинистого в-ва и 21,2% солей, имеют предел прочности при сжатии 65 *кг/см²*, тогда как образцы, изготовленные в сравнимых условиях из Новочеркасской глины (НГ), содержащей 16,42% глинистого в-ва и 10,34% солей, имеют прочность при сжатии 270 *кг/см²*. Добавка к АГ 4% $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, 5% $PbCO_3$ или 10% НГ увеличивают прочность образцов до 100—110 *кг/см²*. Добавка $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ или $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ сильно снижает прочность как АГ, так и НГ. АГ, содержащие $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, не пригодны для изготовления кирпича из-за разрушения во время сушки. Т. Ряховская

64081. **Производство изделий грубой керамики методом сухого прессования. Сабо** (Szárązon sajtolt durvakerámiai termékek gyartást. Szabo Làszló), Építõanyag, 1956, 8, № 7, 250—262 (венг.)

Описаны: преимущества сухого метода прессования кирпича; приготовление масс; различные методы прессования. Д. Пюшпеки

64082. **Влияние ряда факторов на процесс интенсификации сушки кирпича-сырца. Одельский Э. Х.,** Сб. науч. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов БССР, 1955, № 4, 186—205

Исследовалось влияние формовочной влажности, пароувлажнения и параметров сушильного агента на интенсивность процесса сушки кирпича-сырца и качество высушиваемой продукции. Рекомендуется строгое соблюдение формовочной влажности, паропрогрев сырца до 40—45°, применение рециркуляции в эксплуатируемых сушильных установках. Доказывается также целесообразность работы кирпичеобжигательной печи и сушильной установки по единому тепловому потоку со сжиганием в зоне большого огня печи дополнительного кол-ва топлива, обычно расходуемого в подтопках сушилок. По мнению автора, в этом случае может быть обеспечен мягкий влажностный режим в начальный период сушки при одновременном улучшении работы зоны охлаждения печи. См. также РЖХим, 1957, 43613. П. Беренштейн

64083. **Применение металлического штыря для определения степени влажности кирпича-сырца в печи. Тор** (Was der Ziegelbrenner über die Schmauchstange wissen muß. Thor P.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 6, 191—192 (нем.)

Предлагается инструкция для взварщиков по применению тонких железных прутьев-штырей для контроля процесса досушки сырца в печи. Пользуясь штырем, можно определить примерную т-ру по вертикальному сечению садки в камерах предварительного подогрева, правильно (вытащенный из камеры штырь сухой, не покрыт налетом) или неправильно (нижний конец штыря покрыт влажным беловатым налетом) ведется процесс досушки сырца в печи. Перечисляются причины, приводящие к неправильному ведению процесса досушки, и способы их устранения. А. Мошкина

64084. **Рационализаторские мероприятия на кирпичном заводе фирмы Acme. Бассетт** (Acme Brick's solutions to production problems. Bassett Ray), Brick and Clay Rec., 1956, 128, № 4, 72—74, 102, 104, 107 (англ.)

Описание рационализаторских мероприятий на з-де, произведенных в 1954 г.: усовершенствование помольных установок, применение транспортеров, ковшевых элеваторов и т. п. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 20115. Л. Плотников

64085. **Керамические фасадные плитки. Энгельтхалер, Хроуст** (Keramické lícovky typu L. Engelthaler K., Chroust F.), Stavivo, 1957, 35, № 3, 106—107 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описано изготовление на ленточном прессе фасадных плит Г-образного типа с указанием встречающихся в процессе формовки дефектов и методов их устранения. В результате технико-экономич. анализа технологии изготовления фасадной керамики ангобированием лицевой части или применением всей массы из природного светложгущегося сырья авторы пришли к выв ду, что второй способ произ-ва отличается значительными преимуществами, перечень которых приведен в статье. Д. Шапиро

64086. **Новые составы масс для облицовочных глазурованных плиток. Шулико Л. Ф.,** Стекло и керамика, 1957, № 4, 16—19

Установлено, что масса, содержащая 20% обожженного каолина и характеризующаяся более тощим составом, обеспечивает более высокую механич. прочность сырца и меньший брак по треску и деформации плиток в сушке, бисквитном и политом обжиге. В. Клыкова

64087. **Новые способы заборки глазурованных фасонных деталей в капсели. Шувалов Г. И.,** Стекло и керамика, 1957, № 4, 27—28

Способ заборки, внедренный на Катуаровском з-де кислотоупорных изделий, заключается в том, что на дно капселя (380 × 190 × 170 *мм*) укладывается керамич. десятигнездная гребенка, в каждом гнезде которой ставится в вертикальном положении карнизы или наружные карнизные уголки. Сверху они скрепляются такой же гребенкой. Способ позволяет повысить использование капсельного и печного объема при заборке карнизов на 33%, при заборке наружных уголков на 166%. В. Клыкова

64088. **Однократный обжиг глазурованных облицовочных плиток. Носова З. А., Шулико Л. Ф.,** Стекло и керамика, 1957, № 1, 12—15

На Катуаровском плиточном з-де была проверена возможность применения однократного обжига глазурованных плиток (П). Плотность глазурного слоя на опытных П 1,45—1,50 *г/см²*. После сушки при 250—350° до влажности <1% П забирались в капсели и обжигались совместно с глазурованными бисквитными П при 1120—1200°. Продолжительность обжига и охлаждения 30—35 час. Введение в состав массы 3% бентонита или 0,5—1% барды увеличивает предел прочности при сжатии высушенных П, но при этом бентонит уменьшает их белизну. При влажности 1% необожженные П имеют максим. прочность. При хранении П во влажной атмосфере в течение 10—12 час. прочность их уменьшается на 10—12%. П, покрытые борно-свинцовой глазурью, при однократном обжиге обнаружили повышенную склонность к вскипанию по сравнению с двукратным обжигом. Добавка к глазури 3% ZnO уменьшила брак от вскипания в 2 раза. Благоприятно влияет уменьшение расхода глазури до 5,0—5,5 *г* на 1 шт. Добавка в массу 5% онотского талька снизила т-ру обжига без опасения вызвать цек. Рекомендуется добавлять в массу до 25% молотого черепа (бисквит-

ного или политого). Для увеличения белизны П кол-во CaO в глазури следует увеличить с 0,010% до 0,015—0,020%. Выход годных П после однократного обжига был выше, чем после двукратного. Применение однократного обжига увеличивает выпуск продукции в 1,6—1,8 раз, себестоимость П снижается на 17—22%. См. также РЖХим, 1956, 29820.

Т. Ряховская

64089. **Бескапсельный обжиг керамических плиток для полов. Мишулович Л. Я., Зайонц Р. М., Романов П. Р.,** Стекло и керамика, 1957, № 1, 19—23

Садка плиток при бескапсельном обжиге их в туннельных печах производится на этажерки. На Харьковском з-де для монтажа этажерок используют шамотные плиты размерами 290 × 330 × 35 *мм*, плиты устанавливают на фасонные подставки высотой 260 *мм*; сборка производится на шамотно-глинистой связке с добавкой свинцовой глазури. Этажерки имеют 3 яруса. Для улучшения циркуляции газов между нижним рядом этажерки и подом вагонетки оставляют зазор 75—80 *мм*, в плитах каждого яруса имеется по 2 отверстия размерами 300 × 120 *мм*. Плитки укладывают стопками по 25—30 шт., а всего 100—115 $м^2$ на 1 вагонетку. Между рядами стопок оставляют зазоры для циркуляции газов. Туннельная печь имеет длину 113 *м*, сечение 1,85 × 1,3 *м*, работает на очищ. генераторном газе. Длительность обжига 74 часа, т-ра 1200°. Уменьшение брака плиток с 12 до 6,4% достигнуто экранированием нижних ячеек этажерок шамотными плитами или загрузкой их белыми плитками с содержанием окислов $Fe < 1\%$, нечувствительными к восстановительной среде. Состав шамотных плит и подставок (в вес. %): глины часов-ярской 10, владимирского каолина 40, каолинового шамота 50; т-ра обжига припаса 1380—1400°. Свойства: кажущаяся пористость 25%, $\sigma_{сж}$ 300 $кг/см^2$, т-ра начала деформации 1460°. Вес огнеупорного припаса составляет ~10 *кг* на 1 $м^2$ плиток (при капсельном обжиге 12 $кг/м^2$).

Т. Ряховская

64090. **Производство керамических плиток для полов в Чехословакии. Мишулович Л. Я.,** Стекло и керамика, 1957, № 4, 30—32

Высококачественные керамич. плитки (100 × 100 × 8 *мм*, 150 × 150 × 10 *мм*, а также мозаичные ковры — разноцветные плитки малых размеров, наклеенные на бумагу) изготовляются из масс, в состав которых входит ⩾5—6 (иногда 10—12) глин и других материалов, благодаря чему колебания хим. состава отдельных компонентов как бы взаимно уравновешиваются и появляется возможность использовать наряду с высококачеств. глинами и более низкие сорта керамич. сырья. Распространен шликерный способ приготовления масс (остаток на сите 10000 $отв/см^2$ 2—3%). Коржи после фильтрпрессов сушат до влажности 7—8% и измельчают на бегунах. Для выравнивания влажности порошок перед прессованием вылеживают 2—3 суток. Прессуют плитки из порошка с влажностью 6—8% на гидравлич. прессах. Сушка и обжиг проводится соответственно в тоннельных сушилках и печах.

В. Клыкова

64091. **Механизация формовки раструбных керамических фасонных частей. Абрамович М. Д.,** Стекло и керамика, 1957, № 4, 23—27

Описан опыт механизации формовки на вертикальных вакуумных прессах фасонных частей к канализационным трубам (отводы, колена, отступы, двусторонние муфты), проведенный на Киевском экспериментальном исследовательском з-де. Приведены схемы и фотографии.

В. Клыкова

64092. **Диатомовая земля как изоляционный материал. Тида (ケイソウ土保温材.』千田富孝), 建築技術,** Кэнтику гидзюцу, Builol. Engng, 1956, № 58, 61—65 (японск.)

64093. **Исследование туннельной печи завода «Пролетарий». Фрадкин А. Е.,** Вестн. электропром-сти, 1957, № 2, 50—56

Излагаются результаты исследований туннельной печи з-да «Пролетарий» по обжигу рядового высоковольтного фарфора (в основном изоляторы типа ШТ-35), позволившие установить и откорректировать основные параметры ее работы и дать рекомендации по эксплуатации туннельных печей. Изучены температурный, газовый и гидравлич. режимы печи. Установлены следующие технико-экономич. показатели работы печи: уд. расход мазута 0,87 *кг* на 1 *кг* годного фарфора; производительность 14,98 *т/сутки*, плотность садки 130 *кг* фарфора на 1 $м^3$, длительность цикла 68 час. Указывается, что правильный газовый режим при обжиге фарфора в туннельных печах оказывает бо́льшее влияние на качество изделий, чем температурный режим. Правильный газовый режим должен обеспечивать в восстановительной зоне содержание CO порядка 4—5%, при этом в зоне окислительной выдержки и последующих по ходу газов не должны обнаруживаться продукты неполного сгорания. Дожигание продуктов сгорания осуществляется за счет работы газовой завесы на газоразделе между зонами восстановления и окислительной выдержки. Для снижения температурной неравномерности (из-за подсоса воздуха из смотрового в рабочий канал, преимущественного движения газовых потоков по свободным полостям над садкой и вдоль боковых стен) в нижних зонах садки рекомендуется создание свободных каналов и максим. сокращение вредных полостей вдоль стен и под сводом. Весьма важную роль играет стабилизация подачи топлива за счет установки регуляторов расхода мазута (устраняется подсадка топок, облегчается работа печи в установленном температурном и газовом режимах).

Г. Масленникова

64094. **Туннельные печи с верхней засыпкой топлива. Лохтев Н.,** Строит. материалы, 1957, № 4, 23—24

Приведены характеристика и результаты эксплуатации туннельных печей для обжига кирпича 4 з-дов, работающие с верхней засыпкой топлива при условии введения 80—90% горючего в сырец. Длина туннелей 63 до 108,5 *м*, суточная производительность 38—50 тыс. штук кирпича в сутки, расход условного топлива 140—160 *кг* на 1000 шт. Подчеркивается важность выборов соответствующей системы садки, при которой обеспечивается равномерное распределение т-ры по объему обжигаемых изделий и задержка золы шлака в садке. Работа 2 туннельных печей (Хмельницкого и Стайковского заводов) с высокой влажностью сырца (16—19%) доказала возможность совмещения процессов сушки и обжига при их длине (62 и 75 *м*).

М. Степаненко

64095. **К вопросу определения производительности шнековых керамических прессов. Королев К. М.,** Строит. и дор. машиностр., 1957, № 2, 14—16

Коэф. K_1 и K_2, входящие в нижеприводимые ф-лы для расчета производительности ленточных шнековых прессов, колеблются от 0,1 до 0,6. Путем подстановки в эти ф-лы опытных и литературных данных (при заданной производительности пресса) были определены значения коэф. K_1 и K_2 и построен график зависимости теоретич. производительности пресса от диаметра и шага шнека и числа оборотов шнекового вала. Этот график позволяет найти коэф. использования пресса для каждого определенного сочетания его параметров. Ф-лы для расчета производительности ленточных шнековых прессов имеют следующий вид: 1) $Q = \pi/4\ (D^2 - d^2) \cdot (t - S) n K_1$; 2) $Q = \pi/4\ (D^2 - d^2) \cdot (t - S) \cdot (1 - p\beta) n K_2$, где Q — производительность

пресса в *л/мин*; D — диаметр шнека в *дм*; t_1 — шаг шнека в *дм*; n — число оборотов шнекового вала в 1 мин.; $P\beta$ — относительное уменьшение объема массы, появляющееся в результате прессования; P — давление прессования в *кг/см²*; β — коэф., учитывающий свойства формуемой массы; $K_1 = \alpha\gamma\delta\beta$; α — коэф., учитывающий особенности конструкции рабочих деталей; γ — коэф., учитывающий обратное проскальзывание массы через зазор между цилиндром и шнеком; δ — коэф., учитывающий проворачивание массы вместе со шнеком; $K_2 = \alpha\gamma\delta$. Составлена номограмма, по которой можно определить технич. производительность пресса. Л. Плотников

64096. **Модернизация оборудования кирпичного завода.**— (Obsolete plant + modernization = 80,000 brick daily.—), Brick and Clay Rec., 1956, 129, № 6, 39—40 (англ.)

Усовершенствована доставка глины с карьера на з-д; модернизированы сушильные устройства; рационализирована погрузка и хранение готовой продукции. Л. Плотников

64097. **Опыты по использованию поверхностноактивных добавок.**— (Essais d'utilisation de produits mouillants.—), Ind. céram., 1957, № 483, 31—37 (франц.)

Изучено влияние 6 промышленных марок поверхностноактивных в-в (ПАВ) на технологию и свойства многошамотных огнеупорных изделий полусухого прессования; в том числе были использованы 2 ПАВ анионного (А), 2 катионного (К) и 2 неизвестного типа, способные снижать поверхностное натяжение воды. Задачей работы являлось использование этого свойства ПАВ для улучшения формовочных характеристик и свойств сырых и обожженных керамич. масс. С введением 1—4% ПАВ в воду для увлажнения масс скорость диффузии воды в глине и усадка изделий в обжиге увеличиваются, а усадка в сушке и $\sigma_{изг}$ сырца снижаются. Вязкость вакуумированных глиняных шликеров незначительно уменьшается при введении ПАВ К-типа, мало изменяется при ПАВ А-типа и повышается при введении одного из двух ПАВ неизвестного типа. Формовочные свойства масс слегка улучшаются с введением ПАВ, снижающего вязкость. У обожженных многошамотных изделий (89% шамота + 11% глины, трамбование 20 ударами) при введении ПАВ кажущаяся пористость и $\sigma_{сж}$ снижаются: на 5—15% при добавке ПАВ А- и К-типов и на 20% при введении ПАВ, повышающего вязкость суспензии. Применение ПАВ в общем не улучшает формовочных свойств масс, и их введение в многошамотные массы не оправдывается полученными результатами. В. Злочевский

64098. **Результаты лабораторных испытаний высококачественных и высокоогнеупорных шамотных огнеупоров пластического формования. Хейндл, Пендергаст** (Results of laboratory tests of high duty and super duty fire-clay plastic refractories. Heindl R. A., Pendergast W. L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 1, 6—13 (англ.)

Национальное бюро стандартов (США) произвело исследование 12 марок высококачественного (ВК) и 12 марок высокоогнеупорного (ВО) шамотных огнеупоров пластич. формования, отобранных в 1945—1950 гг. с 11 з-дов, расположенных в 6 штатах. С этой целью были определены состав и свойства огнеупорных масс и готовых изделий. Результаты исследования: а) содержание шамота в массах колеблется от 63 до 77%; шамот состоит главным образом из обожженного флинта (камнеподобной глины); б) влажность масс при формовке 6,5—12%; в) огнеупорность масс для ВК > 1690°, для ВО > 1730°; г) для 18 из 24 марок содержание SiO_2 составляет 50—59%, для 3 > 60 и для 3 < 50%; д) дополнительная усадка (1400°, 5 час.) для ВК 1,7%, для ВО (1600°) 0,9% или (у 7 марок) рост 0,7%; е) термостойкость по панельному методу для 9 ВК в среднем 4,7% потерь, для 9 ВО в среднем 1,5% потерь. Из приведенных данных видно, что пластичные шамотные огнеупоры США имеют довольно высокие качеств. показатели. С. Глебов

64099. **Определение упругих констант огнеупоров динамическим методом. Лейкин** (Determination of the elastic constants of refractories by a dynamic method. Lakin J. R.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 1, 1—7 (англ.)

Динамический метод определения упругих констант огнеупоров заключается в нахождении резонансной частоты колебания образца огнеупора точных размеров. Из полученных значений частоты можно рассчитать значение модуля упругости E и модуля сдвига G. Приведены известные ф-лы для расчета E и G. Прибор состоит из генератора с частотой в пределах 15—50 000 *гц*, регулируемой с точностью ±1%, однокаскадного усилителя, вибратора, контактирующего с образцом, образца прямоугольной формы, установленного на подкладках из пористой резины, пьезокристаллич. адаптера и двухлучевого осциллографа. На описанном приборе получены следующие значения E и G (*кг/см²* $\times 10^5$) соответственно: магнезитовый кирпич 3,26 и 1,52, углеродистый 1,37 и 0,54, шамотный (42% Al_2O_3) 3,1 и 1,33, красный кирпич 5,24 и 2,1, динас 0,92 (E), хромомагнезит 1,65 (E). В. Злочевский

64100. **Материалы для футеровки электрических печей. Берг** (Litt om foringsmaterialer i elektroovner. Berg Darre), Støperitidende, 1957, 23, № 1, 1—8 (норв.)

Обзор состава и свойств основных и кислых футеровок. Библ. 11 назв. К. Герцфельд

64101. **Производство специальных доломитовых (доломито-магнезиальных) огнеупоров путем использования известкового молока из ацетиленового генератора для добавки к морской воде. Изучение утилизации гашеной извести из ацетиленового генератора. I. Нисикава, Икэда, Ито** (アセチレン發生殘滓と海水より特殊ドロマイト質耐火物の製造・アセチレン發生殘滓の利用に關する研究. 第1報. 西川保重, 池田和英, 伊藤尚德), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, 64, № 718, 1—6 (японск.; рез. англ.)

Отходы гашеной CaO из генератора для получения C_2H_2 были использованы для совместного осаждения $Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2$ из морской воды. После последующего обжига осадка при 1500° в течение 3 час. мол. отношение CaO : MgO в нем колебалось от 0,1 до 0,55 и в среднем равнялось 0,2. Хим. состав огнеупоров, полученных из обожженного доломито-магнезиального клинкера (в вес. %): SiO_2 4,39, Al_2O_3 1,63, Fe_2O_3 6,23, CaO 18,59, MgO 68,96; свойства огнеупоров: огнеупорность > 2000°, уд. в. 3,346, об. в. 2,68 *г/см³*, кажущаяся пористость 9,6%. Из опытных огнеупоров, а также (для сравнения) из магнезита, хромомагнезита и обычного доломита были приготовлены тигли, внутрь которых насыпали одинаковые навески мартеновского шлака, фосфатного удобрения и портланд-цемента. Наиболее устойчивым против действия этих агентов (при т-ре 1500°, выдержка 3 часа) оказались тигли из доломито-магнезиальных огнеупоров, приготовленных вышеописанным способом. С. Глебов

64102 К. **Технология керамики и огнеупоров. Ч. I. Пицхелаури А. И.** (კერამიკის და ცეცხლგამძლე ნაკეთობათა ტექნოლოგია ნაწ. 1. ფიცხელაური ა.) — თბილისი, „ტექნიკა და შრომა" 1956, 146 გვ., 3 მან. 85 კ. Тбилиси, «Техника да шрома», 1956, 146 стр., илл. (груз.)

64103 К. **Обжиг спекающихся керамических масс.** Дудеров Г. Н. М., Промстройиздат, 1957, 124 стр., илл., 3 р. 80 к.

64104 Д. **Архитектурно-строительная керамика светлой окраски из глин, применяемых для производства красного строительного кирпича.** Калантар Г. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. инж.-строит. ин-т, М., 1957

64105 Д. **Образование ячеистой структуры керамзита из глин Белорусской ССР.** Гришина Н. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Белорусск. политехн. ин-т, Минск, 1957

64106 П. **Керамические материалы на основе титаната бария.** Уэйнер (Modified barium titanate ceramic materials. Wainer Eugene) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2742370, 17.04.56

Рекомендуются материалы с устойчивыми диэлектрич. свойствами при практич. т-рах применения, обладающие высокой диэлектрич. проницаемостью (ε), в основном постоянной в относительно широком интервале т-р, и размытым максимумом области т-р Кюри. Спеченный керамич. материал состоит из титаната Ba и 0,5—20 вес. % колумбата или танталата Cd. Исходные компоненты прессуются и спрессованные образцы обжигаются в течение ~ 20 мин. при 1150—1370° в воздухе, кислороде или другой окислительной среде. Полученный материал после обжига дополнительно подвергают отжигу при т-ре более низкой, чем т-ра спекания. А. Черепанов

64107 П. **Магнитные материалы и методы их изготовления** (Magnetic materials and method of manufacturing and materials) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Англ. пат. 730703, 25.05.55

Способ приготовления смешанного феррита с низкими потерями на гистерезис заключается в приготовлении смеси, содержащей 50—58 мол. % окиси Fe и по меньшей мере 2 других окисла, нагревании этой смеси в течение 2—4 час. при 1150—1280° в инертном газе, напр. N_2, с примесью 0,01—1,2% по объему O_2, так что вследствие частичного разложения конечный продукт содержит 49,7—50,6% окиси Fe. Приводятся примеры приготовления Mn-Zn и Mn-Mg-Zn-ферритов. Окислы изготавливаются термич. разложением оксалатов или (в случае Mn) карбонатов. Допускаемое содержание примесей ⩽0,5%. Не допускается содержание > 0,01% следующих примесей: Ba, Na, Li, Cr, Si, K, Sr, Pb, B и Ti. Приведены характеристики магнитных и электрич. свойств ферритов с различным содержанием MnO и Fe_2O_3. Б. Сомин

64108 П. **Производство постоянных магнитов.** Тумс, Лам (Manufacture of permanent magnets. Tombs N. C., Lamb W.) [General Electric Co., Ltd]. Англ. пат. 723496, 723497, 9.02.55

Для изготовления постоянных магнитов из металлич. порошка одного или более металлов (главным образом Fe, Ni и Co с величиной частиц коллоидальных размеров), полученных пирофорным способом, порошок заливается дистил. водой, которая частично удаляется в процессе агломерации. Воду следует деаэрировать и не держать в контакте с порошком > 3 час. При изготовлении Fe-порошка разложением и восстановлением в атмосфере H_2 формиата (муравьинокислого Fe), оксалата (щавелевокислого Fe) или окислов Fe процесс ведется в присутствии дистил. воды или с последующей подачей ее в котел. Избыток воды стекает, оставшаяся паста прессуется под давл. 11500 *кг/см²*. Допускается небольшое содержание окиси Ca или углекислого Ca. Приводятся сведения о магнитных свойствах материала, получаемого под дистил. водой, в сравнении с материалом, полученным под бензином и покрытым бакелитом. Б. Сомин

64109 П. **Способ изготовления оксидного магнита с благоприятной магнитной ориентировкой** (Method of producing a favoured direction of magnetization in permanent magnets made from oxides of metals) [A.-G. für Unternehmungen der Eisen- und Stahlindustrie]. Англ. пат. 726462, 16.03.55

Предлагается способ изготовления постоянного магнита с благоприятной магнитной ориентацией и сравнительно высоким значением $BH_{макс}$. Смесь окислов спекается в условиях, дающих крупное зерно, дробится в тонкий порошок и прессуется с наложением магнитного поля при заполнении пресс-формы или в процессе прессования. Исходные материалы (в вес %): BaO 10—20 и Fe_2O_3 80—90. Готовый магнит должен содержать 5—60 мол. % бариевого феррита. Б. Сомин

64110 П. **Прочные и газонепроницаемые соединения керамики с металлами и керамикой.** Крапф (Verfahren zum festen und gasdichten Verbinden von keramischen Körpern mit metallischen oder ebenfalls keramischen Körpern. Krapf Siegfried) [Westerwerke, Fabriken hochfeuerfester Erzeugnisse]. Пат. ФРГ 951077, 18.10.56

Предлагается использовать смеси, способные к медленным экзотермич. р-циям. Смесь должна состоять из металла, соединение которого содержится в керамике, подлежащей соединению, и из соединения того металла, который соединяется с керамикой. Соединяемые предметы помещают в вакуумную камеру; место соединения засыпают реакционной смесью и смесь поджигают. Для увеличения плотности соединения камеру, в которой находятся соединяемые детали, перед вакуумированием наполняют инертным газом, а во время р-ции смесь прессуют. Рассматривается р-ция порошкообразного Al с Fe_2O_3 для соединения керамич. трубы с металлич. фланцем. С целью замедления р-ции к смеси необходимо добавлять определенное кол-во продуктов р-ции. В. Кушаковский

64111 П. **Метод изготовления спая стекла с металлом, в частности для вакуумных приборов.** Энгельхардт, Гем (Verfahren zur Herstellung von Glas-Metall-Verschmelzungen, insbesondere bei Vakuumgefäßen, wie Stromrichterentladungsgefäßen. Engelhardt Georg, Gehm Emil) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 950231, 4.10.56

Метод изготовления спая стекла с металлом, в особенности для вакуумных приборов (в частности, для токоведущих стержней), отличается тем, что в качестве укрепляющего элемента используется электроизоляционный материал не на стекловидной основе, а напр. асбест или асбестовые пластинки, асбестовые детали, в частности асбестовые короба. При использовании графитового укрепляющего элемента между ним и стекловидным расплавом вставляется асбест, напр. атбестовая пластинка. При этом методе используется свойство стекла проводить электричество при высоких т-рах. Г. Масленникова

64112 П. **Способ оправки плоских керамических изделий в стопках.** Дуссе (Procédé pour l'usinage en piles de pièces en céramique. Dousset Rémy-Marc-Marie). Франц. пат. 1112055, 8.03.56

Поштучная оправка плоских изделий не обеспечивает постоянства их диаметров. Рекомендуется оправку изделий воздушносухих или после 1-го обжига производить абразивом в центрированных стопках на вращающейся подставке. Абразив действует по образующей цилиндра, получающегося при вращении стопки. Держатель абразива рекомендуется делать эластичным, чтобы он мог следовать неизбежным небольшим деформациям края. Абразив может быть или в виде диска, движущегося в вертикальной плоскости по образующей цилиндра, или в виде абразивной ленты, абразивного цилиндра, одного или нескольких сопел

пескоструйных распыливателей или комбинаций указанных устройств. С. Туманов

64113 П. **Безобжиговый способ изготовления печного кафеля и стеновой плитки.** **Войтыга** (Kafel piecowy i płytka ścienna, bez stosowania wysokiej temperatury wypalania przy ich wyrobie. Wojtyga Karol). Польск. пат. 37882, 20.09.55

Предложено изготовлять печные кафели и стеновые плитки из глинобетона, не требующего обжига. После твердения, сушки и обработки поверхности изделий на шлифовальных кругах внешняя сторона их покрывается путем обрызгивания стеклом, расплавленным в горелке, как это делается при металлизации; можно также просто полировать поверхность глинобетона без нанесения стекла. Для горелки используют смесь светильного газа с воздухом. С. Глебов

64114 П. **Способ производства огнеупорных масс.** **Франк, Вилькендорф** (Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Massen. Frank Hubert, Wilkendorf Ehrhardt) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат ФРГ 953146, 29.11.56

При произ-ве огнеупоров из естественных кусковых высокоглиноземистых алюмосиликатов (силлиманита и андалузита), обладающих большой твердостью, предлагается предварительно подвергать их термич. обработке, состоящей из быстрого нагревания до 1400—1600° и последующего охлаждения (перед дроблением). Кусковой кианит рекомендуется медленно нагревать до 800°, а затем быстро до 1400—1600°; только при этом он не рассыпается в порошок и пригоден для последующего дробления. Описывается также печь для этого процесса с подачей кусковых материалов мелкими порциями и быстрой выгрузкой порций готового продукта. А. Леонов

64115 П. **Способ производства кристаллического магнезиально-алюмосиликатного материала.** **Скиннер** (Process of producing a crystalline magnesium-aluminum-silicate material. Skinner Kenneth G.) [United States of America as represented by the Solicitor of the Department of the Interior]. Пат. США 2731355, 17.01.56

Для получения керамич. материала с высоким содержанием кордиерита, обладающего низким коэф. теплового расширения, шихту, составленную из минералов, содержащих MgO и SiO_2 и природные примеси (напр., оливин, серпентин, тальк или брусит), прокаливают для удаления связанной воды, а затем доводят до плавления в дуговой электропечи. Состав шихты выбирают таким образом, чтобы хим. состав расплава был в пределах $2MgO \cdot SiO_2$ (форстерит) — $MgO \cdot SiO_2$ (энстатит). Если в составе шихты мало окислов Fe, то добавляют железных стружек и древесного угля, чтобы выделить Fe из расплава в виде FeSi, опускающегося на дно печи. Затем к полученному расплаву при т-ре > 1475° добавляют алюмосиликатные минералы (каолин, боксит) или SiO_2 (при бруcите) в таких кол-вах, чтобы получить расплав, приближающийся по хим. составу к кордиериту $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (в вес. %): MgO 10—30, Al_2O_3 50—15, SiO_2 70—35, и вновь расплавляют. Полученный вторичный расплав выпускают из печи и охлаждают до 800° в течение > 8 час. и далее до комнатной т-ры в течение > 4 час. Полученный кристаллич. материал имеет коэф. расширения $3 \cdot 10^{-6}$ в интервале 20—1000°. В. Злочевский

64116 П. **Огнеупорная заправочная масса и метод ее использования.** **Барлоу** (Refractory composition and method of use. Barlow Thomas E.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2736660, 28.02.56

Жидкая заправочная масса (ЗМ), применяемая для ремонтов огнеупорной футеровки высокотемпературных печей методом-торкретирования, состоит (вес.%): крупных фракций кварцита или кварцевой гальки (зерна размером 12,7—0,42 *мм*) 47,5—57, тонких фракций кварцевого песка или кварцита (зерна размером 0,3—0,05 *мм*) 23—37, глиноземистого цемента 14—20, воды 12. В ЗМ можно добавлять до 2% тонкомолотой огнеупорной глины. $\sigma_{сж}$ через 48 час. 180—330 *кг/см²*; начало схватывания 40—210 мин. Введение 2% глины сокращает время начала схватывания и немного снижает прочность ЗМ. Добавка $CaSO_4$ или $CaCl_2$ приводит к значительному снижению $\sigma_{сж}$. В. Злочевский

См. также: Вакуум-сушка влажной глины 65283. Измерение т-ры в печах 65322. Керамич. облицовочн. плитка 65395.

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

64117. **Структурная химия стекла.** **Нита** (ガラスの構造化學。仁田勇), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 716, 641—644 (японск.)

64118. **Песок для стекольной и литейной промышленности.** **Костич** (Prilog problematici kvarcnog peska kao sirovine za staklarsku i livačku industriju. Kostić Milan), Tehnika, 1956, 11, № 8, 1160—1164 (сербо-хорв.; рез. русск.)

Проведено исследование кварцевых песков Рготинского и Колубарского месторождений. Хим. состав песка Рготинского месторождения (в вес.%): SiO_2 92,28; Al_2O_3 4,26; Fe_2O_3 0,88; CaO 0,74; MgO 0,18; п.п.п. 1,68. Гранулометрич. состав в пределах 0,6—0,1 *мм*. Опыты по обогащению песка, проведенные Парижской опытной станцией, показали возможность уменьшить содержание Fe_2O_3 с 0,21% до 0,05%, а у желтых песков с 0,98% до 0,35—0,40%. Приведены соответствующие данные по пескам Колубарского месторождения. А. Павлушкин

64119. **Обогащение отечественного кварцевого песка для стекольного производства.** **Деметер** (Hazai kvarchomokok nemesítése üveggyártási sélokra. Demeter László), Épitőanyag, 1956, 8, № 7, 241—250 (венг.)

Кварцевые пески (КП) Венгрии вследствие загрязненности железом не пригодны для произ-ва качеств. бесцветного стекла. КП обычно нуждаются в предварительной обработке для уменьшения содержания Fe, удаления вредных минералов и обеспечения оптимальной грануляции. В лабор. условиях проводятся испытания по установлению рентабельных методов улучшения качества КП. Согласно требованиям, венгерские КП должны иметь размер зерен 0,6—0,1 *мм* (основная масса 0,4—2 *мм*), содержать Fe_2O_3 (в %): для оптич. стекла ≤0,006—0,008, для технич. стекла 0,03, для декоративного и посудного стекла 0,02—0,006, для листового 0,12. Лабор. обогащение КП производилось гравитационным способом с применением классификаторов. Состав обогащенного КП (в %): SiO_2 99,49, Fe_2O_3 0,025, Al_2O_3 0,24 и т. д. отвечал условиям произ-ва бесцветного стекла. Дается описание 2 проектов гравитационных обогатительных установок и указывается, что после их осуществления 2 карьера смогли бы покрыть всю потребность в сырье для произ-ва стекла в Венгрии. С. Типольт

64120. **Влияние воды на прочность стекла при растяжении. Влияние температуры.** **Мурти, Тули, Стокдейл** (Influence of water immersion treatment on tensile strength of glass: effect of temperature. Moorthy V. K., Tollev F. V., Stockdale G. F.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 11, 395—398 (англ.)

Проведены опыты по изучению влияния обработки водой при различных т-рах на прочность стекляных нитей. В качестве эксперим. были взяты: натриево-кальциевые, свинцовые и боросиликатные стекла (С). Состав С (в вес.%): натриево-кальциевого SiO_2 73, Na_2O 17, CaO 5, MgO 4, Al_2O 1; свинцового SiO_2 56, Na_2O 4, K_2O 8, PbO 30, Al_2O_3 2; боросиликатного SiO_2 81, Na_2O 4, B_2O_3 13, Al_2O_3 2. Образцы получались по способу двойного вытягивания и имели длину ~ 125 *мм*, а диам. 23—35 μ. Образцы обрабатывались в дистил. воде в течение 24 час. при т-ре 30—90°. После обработки водой образцы разрывались и полученные результаты сравнивались с сопротивлением разрыву таких же необработанных водой образцов. Все обработанные водой образцы показали увеличение прочности в пределах 7—35%. Боросиликатные С показали постепенное увеличение прочности с возрастанием т-ры обработки водой, натриево-кальциевые С достигли максим. прочности в температурном интервале обработки 40—60°, а свинцовые — в интервале 30—60°. Высказано предположение, что увеличение прочности стеклянных нитей после их обработки водой связано с уменьшением влияния микротрещин на прочность. В результате взаимодействия с водой разрушается поверхностный слой С, а вместе с ним растворяется и часть микротрещин, ослабляющих С. Процесс нарастания прочности заканчивается в момент, когда на поверхности С образуется достаточно толстая пленка геля кремневой к-ты, препятствующая дальнейшему растворению С. Этот момент наступает при разных т-рах обработки С в зависимости от его хим. стойкости. Н. Павлушкин

64121. Вязкость стекла, спаянного с металлом. Хейджи, Ритленд (Viscous flow in glass-to-metal seals. Hagy H. E., Ritland H. N.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 2, 58—62 (англ.)

Измерены двупреломление и сжатие при двух скоростях охлаждения для стекла, спаянного с металлом и находящегося в напряженном состоянии. На основании полученных данных рассчитана вязкость стекла при т-рах, лежащих ниже т-ры размягчения на 125°. В качестве исследуемых образцов употреблялись стеклянный цилиндр с металлич. стержнем в середине и спаянный образец из одной стеклянной и двух металлич. пластин. Выведена ф-ла для расчета вязкости: $\eta = K \cdot B/[6(d\delta/dt - c\ dB/dt)]$, где K — константа, учитывающая геометрию образца и константу двупреломления; B — наблюдаемое двупреломление; δ — дифференциальное сжатие (металл — стекло); t — время; c — эмпирич. множитель шкалы. При большей скорости охлаждения рассчитанные значения вязкости были меньше. Указывается, что этот метод позволяет определять более высокие значения вязкости, чем обычные методы. В. Кушаковский

64122. Теоретические соображения о вязкости стекол. Ольдекоп (Theoretische Betrachtungen über die Zähigkeit von Gläsern. Oldekop Werner), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 1, 8—14 (нем.; рез. англ., франц.)

При выражении зависимости вязкости стекол от т-ры в координатах $\lg\eta - T_g/T$ полученные кривые близко совпадают для стекол весьма различного состава, что облегчает проверку выведенных теоретически ур-ний. Рассмотрены имеющиеся молекулярно-статистич. выводы (Эйринга и Френкеля) ур-ний, выражающих зависимость вязкости стекол от т-ры. Эти ур-ния не могут удовлетворительно выразить указанную зависимость, так как при их выводе вероятность обмена ионов местами описывалась простым ур-нием Больцмана без учета взаимодействия между ионами. На основе теории Хольцмюллера (РЖХим, 1956, 299) и с учетом разрыва связей сетки выведено ур-ние, удовлетворительно описывающее зависимость вязкости стекол от т-ры. Выше T_g вероятность обмена ионов местами, а также и степень взаимодействия между ними зависят от т-ры, а температурный ход вязкости определяется изменением обеих указанных величин. Ниже T_g степень взаимодействия не зависит от т-ры и вязкость определяется только вторым фактором. В результате на кривой вязкости наблюдается излом при т-ре T_g. Библ. 14 назв. Ю. Шмидт

64123. Отношение между показателем преломления и модулем упругости боросиликатных стекол после тепловой обработки. Спиннер, Наполитано (Relation between refractive index and elastic moduli of a borosilicate glass after heat-treatment. Spinner Sam, Napolitano Albert), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 11, 390—394 (англ.)

Исследовано боросиликатное стекло, образцы которого подвергались тонкому отжигу и затем измерялись их показатель преломления и модуль упругости. Модуль упругости измерялся динамич. резонансным методом, а показатель преломления — рефрактометром. Результаты измерения показывают, что эти 2 свойства связаны линейной зависимостью при изменении условий тепловой обработки. Линейная зависимость в аналогичных условиях была установлена ранее для показателей преломления и плотности. Это позволяет предположить, что термич. прошлое стекла определяет такие структурно чувствительные свойства, как плотность, показатель преломления и модуль упругости. Н. Павлушкин

64124. Новая точка зрения на перемещение стекломассы в стекловаренных печах. Гопкинс (A new look at flow in glass tanks. Hopkins R. W.), Glass Ind., 1956, 37, № 4, 191—193, 234—235; Ceramic Ind., 1956, 66, № 6, 84—87, 101 (англ.)

Приводится объяснение схемы термич. потоков стекломассы в ванной печи на основе эксперимента. Рассматривается печь с разделенным бассейном (варочное и выработочное отделение), с боковыми горелками (4 пары) и протоком на уровне дна бассейна. Обсуждается существующая практика и приводятся схемы циклов продольных конвекционных потоков в вертикальной и горизонтальной плоскостях, а также графики распределения т-ры по длине варочной части. Получение высококачеств. стекла обусловлено не только соблюдением оптимальных условий подбора отдельных компонентов шихты и ее перемешиванием. Причина выработки низкокачеств. стекла заключается в наличии механич. потоков, возникающих вследствие разницы давлений в смежных бассейнах и играющих, в сравнении с конвекционными потоками, решающую роль. Порочное, так называемое селективное расплавление (при котором щелочи и щел.-зем. окислы плавятся ранее кремнезема), является результатом существования именно этих механич. (иначе, короткозамкнутых) потоков, а не присутствия в шихте, как это ошибочно раньше предполагалось, крупного песка. Шихта и проваренное частично или полностью стекло опускаются даже в местах максим. т-ры и движутся в направлении наименьшего сопротивления (вязкости) к разделительной стенке, вызывая появление глубинного потока; поверхностная варка, преимущества которой общеизвестны, в должной мере не осуществляется. Этот недостаток устраняется в случае применения печи с торцовым обогревом, отличающейся повышенной производительностью и выпуском высококачеств. стекла. Для этой печи даются схемы одного цикла продольного потока в вертикальной плоскости и потоков в плане. Зона максим. т-ры здесь находится в районе протока. Поверхностный продольный поток движется по всей длине варочной части к раздели-

тельной стенке, обеспечивая тем самым эффективную варку. Подобную же схему поверхностного потока можно создать и для печи с боковыми горелками. В заключение указываются другие способы борьбы с механич. потоками: установка порога в варочном бассейне и образование в нем поперечной завесы из воздушных или газовых пузырьков. В. Роговцев

64125. **Какой должна быть стекловаренная печь?** **Перов А. Г.**, Стекло и керамика, 1957, № 1, 10—11

Ответ на статью Суворова П. Я. (РЖХим, 1956, 58842). Автор отрицает рациональность конструкции печи с формой дна в виде лотка с уклоном в сторону протока и к центру, а также наклона свода от засыпочного кармана к протоку. Особенно неприемлемы: узкий проток в печи, предназначенной для выработки листового стекла, высокая позиция свода над зеркалом и малые сечения первых пар горелок при том условии, что установка должна дать удельный съем > 2 *т/м²* площади отапливаемого зеркала в сутки. Предлагаемая печь не имеет преимуществ перед обычными ванными печами для выработки листового стекла. М. Степаненко

64126. **Актуальные проблемы работы ванных печей.** **Дуба** (Aktuální otázky pánvových pecí. Duba Josef), Sklár a keramik, 1957, 7, № 3, 74—76 (чешск.)

Указаны условия удлинения цикла холодных ремонтов ванных печей (с 12 до 28—40 месяцев). Е. Стефановский

64127. **Наблюдение за состоянием кладки стекловаренной ванной печи.** **Богнар** (Keményüveg olvasztó kemencéken és anyagaikon észlelt megfigyelések. Bognár Aurél), Építőanyag, 1956, 8, № 8, 311—320 (венг.)

Описывается состояние отдельных частей печи, работавшей на природном газе (без S) в течение одного года. Для верхней части ванны наиболее надежными являются огнеупоры с высоким содержанием окиси Al. При варке боросиликатного стекла динасовый огнеупор будет дольше служить при варке на природном газе (без S). Для нижней части ванны наиболее подходят плотные литые брусья. Д. Пюшпеки

64128. **Графический метод контроля тягового гидравлического режима стекловаренных печей.** **Пацовский** (Grafická metoda kontroly tahového režimu pecních agregátů. Pacovský Vladimír), Sklář a keramik, 1956, 6, № 6, 142—144 (чешск.)

Метод заключается в построении кривых разрежения. Разрежение определяется наклонным микроманометром с точностью десятой доли *мм* вод. ст. Для примера представлены графики контроля разрежения в различных точках стекловаренной печи, начиная с регенераторных камер и кончая вытяжной трубой. Сопоставлением направлений построенных кривых разрежения представляется возможным установить причины разрушения гидравлич. режима в печи. Д. Шапиро

64129. **Стеклянные электроды.** **Цуцуи** (硝子電極に關する諸問題。筒井清二), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 12, 573—578 (японск.)

64130. **Английская электропечь для варки стекла.** **Рейхель** (Britischer Elektroofen zum Glasschmelzen. Reichel Ferdinand), Glaswelt, 1957, 1, № 5, 20 (нем.)

64131. **Роль бельгийской стекольной промышленности в развитии производства листового стекла.** **Эммануэль** (L'industrie belge du verre à vitres à l'avant-garde du progrès. Emmanuel Jacques), Industrie (Belg.), 1957, 11, № 4, 225—228 (франц.)

64132. **Опыт получения черного архитектурно-строительного стекла на базе торфяных шлаков городских ТЭЦ.** **Жунина Л. А.**, Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т строит. материалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 187—199

Шлаки электростанций (ТЭЦ № 2) могут успешно применяться для произ-ва черного архитектурно-строительного стекла. Оптимальное кол-во шлака 90%. Рациональной добавкой является Na_2O, введенный в кол-ве 10% за счет соды. Максим. т-ра отжига шлаковых стекол (ШС) $\leqslant 650°$. Варочные и главнейшие физ.-хим. свойства ШС вполне удовлетворительны. (Приведены кривые свойств ШС). И. Михайлова

64133. **Глушеное стекло.** **Умблиа** (Opalglas. Umblia Elmar), Glastekn. tidskr., 1957, 12, № 1, 5—12, 25 (шведск.)

Обзор. Библ. 29 назв. К. Герцфельд

64134. **Синтез глухих цветных стекол-смальт на основе фторсодержащих соединений.** **Акулич С. С., Бабицкий Э. С., Былина М. С., Бушилова М. Д., Доможир Э. В., Витенбек Н. Г., Галушко Н. И., Губский Г. З., Дорофеев А. Ф., Житкевич З. В., Иванова В. Я., Ивашкина Т. Г., Кожух В. Е., Ковалевская Е. П., Казимирская М. Д., Немченкова Н. Н., Оскирко Н. В., Петкевич М. А., Ржеусская В. П., Сидоренко Т. А., Фещенко П. И.**, Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, вып. 3, 157—159

Изучены условия получения разнообразных глухих цветных стекол типа смальт на основе обычного криолитового стекла, выпускаемого з-дом «Неман» состава (в вес.%): SiO_2 74,0, CaO 1,8, Na_2O 13,2, $3NaF \cdot AlF_3$ 10,0, K_2O 1,0. Заводское стекло измельчалось в шаровой фарфоровой мельнице до прохождения через сито № 8. Шихты глухих цветных стекол состояли из порошка стеклобоя и определенного кол-ва красителя (соединения Cu, Mn, Co, Ni, Cr, Fe, Se, Cd и Sb и др.), а также восстановителя (антрацит). Сварено 166 составов. Все стекла хорошо проварились, но заглушенность оказалась неравномерной. С окисью кобальта от 0,1 до 1,1, вес. ч. получены стекла хорошего синего цвета, с окисью меди красного окрашивания получить не удалось. Получены стекла зеленого, коричневого, черного, розового и других цветов. Отобраны стекла 103 цветов, которые рекомендованы з-ду для произ-ва. Н. Павлушкин

64135. **Изготовление прозрачных стекол изумрудного цвета.** **Былина М. С., Бушилова Л. Д., Бабареко М. К., Галушко Н. И., Доможир Н. И., Иванова В. А., Казимирская М. Д., Молочко М. Х., Оскирко Н. В., Ржевусская В. П., Станкевич И. К., Сидоренко Т. А.**, Сб. студ. научн. работ. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, вып. 3, 151—153

Исследованы стекла различных составов, в которые вводилось (в вес. ч.): CuO 1,0—2,0 или Cr_2O_3 0,5—1,5. Всего сварено 56 составов стекол. Исследованы уд. вес, показатель преломления, водоустойчивость, т-ра размягчения, термостойкость стекол. Качество окрашивания определялось визуально. Наилучшими стеклами с окраской типа изумруд оказались (в вес.%): SiO_2 72, CaO 9, MgO 3, Na_2O 16 с добавкой CuO 1,5 или Cr_2O_3 1,5, а также с добавкой Cr_2O_3 1 или CuO 2; SiO_2 72, PbO 12, Na_2O 16 с добавкой CuO 1,5—2,0 или Cr_2O_3 1,0—1,5. Приводится ряд составов других стекол, которые рекомендованы пром-сти. Н. Павлушкин

64136. **Пороки, наблюдаемые на глазурованных изделиях, их распространение, причины, устранение.** **Куре** (Fehler, die an der glasierten Ware der Produktion zu erkennen sind, ihre Merkmale, Ursachen und Verhinderung. Kure Franz), Keram. Z., 1957, 9, № 3, 113—117 (нем.)

Рассматриваются следующие 12 видов пороков гла-

зурованных изделий: 1) стягивание и свертывание глазури (Г) при глазуровании сырых изделий; 2) то же самое при глазуровании предварительно обожженных изделий; 3) впитывание Г черепком в процессе обжига; 4) спекание Г при обжиге; 5) сухие края и выступы изделий; 6) отскакивание малых круглых частиц (кусочков) с поверхности глазурованных изделий; 7) пузырчатая или вскипевшая Г; 8) булавочные наколы по Г или поверхность Г в виде яичной скорлупы; 9) оспенные рывинки на Г; 10) зернистые образования на поверхности Г; 11) газовые пузырьки в глазурном слое; 12) матовые участки на поверхности Г. Указываются причины возникновения перечисленных дефектов и меры их устранения. С. Туманов

64137. Определение напряжений между черепком и глазурью при помощи нагревательного микроскопа. Слотте (Über die Bestimmung von Spannungen zwischen Glasur und Scherben im Polarisationsmikroskop unter Verwendung des Heiztisches. Slotte V.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 12, 390—392 (нем.)

Применяя ф-лу Литцова, позволяющую вычислять величину напряжений (Н), и исходя из микроскопич. определения разности хода света через шлиф глазури (Г), толщину последнего и величину двойного преломления Г, автор определил эти Н при нагреве до разных т-р, вплоть до 800°, для борно-свинцовой и фарфоровой Г на фаянсовом черепке, борно-свинцовой Г на спекшемся черепке, фарфоровой Г на фарфоровом черепке. Полученные кривые зависимости Н от т-ры показывают, как начальное Н сжатия глазурного слоя переходит при нагреве в Н растяжения, достигающее максимума при 600° (эффект кварца). При 650—800° все Н исчезают из-за плавления Г. При охлаждении появляются сначала Н растяжения, переходящие затем в Н сжатия, которые и остаются в изделии. Помимо кварцевого эффекта, наблюдаются также и другие эффекты на кривых, объяснение которым еще не найдено. А. Говоров

64138. Слюда, содержащая Li_2O, как сырье для эмалей. Варка (Lithiumglimmer als Emailrohstoff. Várka Josef), Silikattechnik, 1957, 8, № 2, 54—55 (нем.; рез. англ., русск.)

64139. Звуковой метод для измерения модуля эластичности Юнга фарфоровидных эмаль-керамических составов. Кауан (Sonic method for measuring Young's modulus of elasticity of porcelain enamel-metal composites. Cowan Robert E.), Finish, 1955, 12, № 4, 40—42, 62—64 (англ.)

64140. Измерение блеска стекловидных эмалей. Новый метод, разработанный Бюро стандартов США.— (Measurement of gloss in vitreous enamels. New method developed by U. S. Bureau of Standards.—), Metal Finish. J., 1956, 2, № 21, 314—316 (англ.)

Описан метод измерения блеска эмалей, основанный на измерении зеркального отражения света. Описаны конструкция прибора и способ работы с ним. З. Соловьева

64141. Регенерация отходов эмали при эмалировании сухим способом. Дайр (Reclaiming dry process enamel «Sweepings». Dyre W. T.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 11, 436—437 (англ.)

При эмалировании чугунных изделий больших размеров отходы эмалевой пудры составляют 20—40%. Эти отходы вновь поступают в произ-во после переплавления. Для того, чтобы при добавлении отходов в состав шихты не происходило нежелательных изменений свойств эмали (кислотоустойчивости и цвета), отходы разных видов эмали собирают в отдельные емкости, отбирают пробы, производят определения кислотоустойчивости и цвета. Перед добавлением в шихту отходы просеивают через сито 18 меш. Добавки отходов могут составлять до 40% от веса шихты. М. Серебрякова

64142. Новые области применения легкоплавких эмалей.— (Low temperature coatings open new markets for porcelain enamel.—), Ceramic Ind., 1956, 67, № 6, 71—73, 122 (англ.)

Низкая т-ра обжига (705°) и нанесение эмали очень тонким слоем позволяют эмалировать изделия сложной конфигурации, применять сталь малых толщин, не опасаясь коробления, отколов эмали и других дефектов. Описан процесс эмалирования сложных деталей. Общая толщина грунта и покровной эмали не превышает 0,12 *мм*. Уд. вес шликера 1,73, остаток на сите 200 меш при помоле 3—4%. Обжиг ведется в электропечах конвейерного типа. М. Серебрякова

64143. Новое оборудование эмалировочной промышленности.— (New out-work facilities. Commercial Enamelling Co.—), Prod. Finish., 1957, 10, № 2, 77—82 (англ.)

64144 П. Способ изготовления непрозрачного стекла с полированной неослепляющей поверхностью (Verfahren zum Herstellen eines blendfreien Opakglases mit polierter Oberfläche) [Glas- u. Spiegel-Manufactur A.-G.]. Пат. ФРГ 948635, 6.09.56

Блеск стекла иногда вреден, напр. в операционных или в производственных помещениях. Матовость, придаваемая стеклу пескоструйной обработкой или травлением, приводит к тому, что такая поверхность легко загрязняется и трудно очищается. Сущность изобретения заключается в том, что стекло, получаемое по способу непрерывного проката, после огневой полировки в еще неостывшем состоянии прокатывается узорчатым валком с тончайшим рисунком, создающим легко очищаемую поверхность без ослепляющего блеска. Э. Житомирская

64145 П. Стабильный раствор силантриола и метод обработки им стекла. Мак-Маллен, Марцокки (Stable silane triol composition and method of treating glass therewith. MacMullen Clinton W., Marzocchi Alfred) [Cowles Chemical Co.]. Пат. США 2723211, 8.11.55

Для покрытия поверхности стекла нерастворимым кремнийорганич. соединением применяется водн. щел. р-р продуктов гидролиза углеводородзамещенного тригалоидсилана, pH которого быстро понижается до значения 2—6; образующийся стойкий кислый р-р продуктов гидролиза наносится на поверхность стекла, образуя нерастворимое покрытие, и для завершения полимеризации нагревается до т-ры ниже т-ры размягчения стекла. Этот же р-р может применяться для гидрофобизации других материалов. В. Щекин

64146 П. Прозрачное оптическое стекло. Армистед (Transparentes optisches Glas. Armistead William Houston) [Corning Glass Works]. Пат. ФРГ 946007, 19.07.56

Предмет изобретения — составы прозрачных оптич. стекол с показателем преломления n_D выше 1,60 и коэф. дисперсии ν выше, чем у всех известных до сих пор щелочно-свинцово-силикатных стекол с высоким показателем преломления. Эти стекла химически устойчивы, не расстекловываются, изготовляются из нелетучих, легко обрабатывающихся, дешевых материалов. Стекла могут содержать от 20 до 80% CdO, от 2 до 50% SiO_2, от 2 до 15% B_2O_3, до 30% Al_2O_3. Кол-во тяжелых двухвалентных металлов, бария и свинца, не должно превышать 55%, а R_2O — 20%. ZrO_2 до 5% улучшает хим. и физ. свойства стекол, увеличивает показатель преломления и коэф. дисперсии. В состав стекол могут входить также и обычно применяемые в оптич. стекловарении окислы Be, Zn,

Ti и др. Приведена таблица 17 примерных составов стекол с соответствующими им показателями преломления и коэф. дисперсии. Э. Житомирская

64147 П. Прозрачные оптические стекла, не содержащие кадмия. Армистед (Durchsichtiges, Cd-freies optisches Glas. Armistead William Houston) [Corning Glass Works]. Пат. ФРГ 944329, 14.06.56

Предложены прозрачные, не содержащие Cd, оптич. стекла с показателем преломления $n_D = 1,64—1,78$ и $\nu = 31—53$, содержащие (в %): BaO 50—70, PbO 5—30, причем сумма этих окислов составляет (в %) $\geqslant 60$ SiO_2 2—25, B_2O_3 5—37, Al_2O_3 0—12 и ZrO_2 0—7. Примерный состав (в %): BaO 60, PbO 10, SiO_2 9, B_2O_3 17 и ZrO_2 4. Ю. Шмидт

64148 П. Способ приготовления минеральной шерсти, пропитанной продуктом конденсации эпихлоргидрина с жирным амином. Ландес (Mineral wool impregnated with a condensation product of epichlorohydrin and a fatty amine and process of preparing same. Landes Chester G.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2714276, 2.08.55

Для приготовления влагостойкой минер. шерсти пропитывают последнюю смесью (в кол-ве 0,005—0,05% от веса сухой минер. шерсти), состоящей из растворимого в воде продукта конденсации эпихлоргидрина с жирным амином, содержащим 16—18 атомов C и имеющим $\leqslant 50\%$ ненасыщ. связей. Эпихлоргидрин берут в кол-ве 1,2—2,5 моля на моль жирного амина. Импрегнированную минер. шерсть нагревают до образования нерастворимого в воде продукта конденсации. Я. Зельцер

64149 П. Метод получения защитной глазури на поверхности. Халверсен, Паркер (Method for forming a protective glaze on a surface. Halversen Roy A., Parker John O.) [Parker Halversen Co.]. Пат. США 2741565, 10.04.56

Описан метод получения химически стойкой глазурной пленки на керамич. изделиях, огнеупорных материалах, металлич. поверхностях и изделиях из металлсодержащих неорганич. соединений. Для получения такой пленки соответствующий материал нагревается до высокой т-ры в токе O_2 или какого-либо другого газа, содержащего P_2O_5 (т-ра обработки стали 230—430°, меди 230—870°, керамич. изделий 1150—1370°). Для покрытия внутренней поверхности трубок целесообразнее сжигать фосфор непосредственно внутри трубок. P_2O_5, реагируя при высокой т-ре с поверхностью изделия, образует, очевидно, с металлич. составляющей поверхности пирофосфаты, устойчивые к действию к-т, щелочей, нейтр., окислительных и восстановительных сред. Если обрабатывается сильно пористое изделие, то крупные поры предварительно заполняют суспензией какого-либо огнеупорного материала (напр., Al_2O_3). Пленки пирофосфатов, полученные на металлах, позволяют производить спаивание металлич. поверхностей (Fe и Al, Cu и Al). Для этой цели поверхности нагреваются до размягчения одного из глазурных слоев, сдавливаются и в таком положении охлаждаются. Особенно удобно применять подобную обработку для ретортных трубок, в которых производится сжигание серы, серусодержащих продуктов до SO_2 с целью колич. анализа. Так как поверхность становится совершенно каталитически неактивной, не происходит образования SO_3, искажающего результаты анализа. В. Ельцов

64150 П. Способ снятия эмали. Дальгрен (Sätt att avemaljera. Dahlgren S.-E.) [AB Gustavsbergs Fabriker]. Шведск. пат. 154487, 15.05.56

Способ снятия эмали состоит в том, что изделие погружают в плав из 80—99,5% NaOH и 0,5—20% фторида щел. металла при 400—550°, или 500°, если в расплаве содержится 2,5% последнего. После растворения эмали поверхность изделия травят или обрабатывают пескоструйкой. К. Герцфельд

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

64151. Обзор по обработке каменных пород и земель. Гётте (Pregled nekaterih področij oplemenitenja nekovin. Götte August), Rud.-metal. zb., 1956, № 3, 211—246 (словенск.; рез. нем.)

Дается общий обзор известных методов произ-ва работ по добыче и обогащению песка, каолина, известняка, щебня. Г. Копелянский

64152. Область применения известковых вяжущих материалов в строительстве. Заячковский Ю. С., Бюл. строит. техники, 1957, № 2, 16—19

Обзорная статья. Г. Копелянский

64153. Центрифугированные автоклавные бетоны на молотой негашеной извести и их свойства. Попов Н. А., Шварцзайд М. С., Болквадзе Л. С. В сб.: Крупноразмерн. силикатн. и пеносиликатн. изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 7—16

Эффективность применения молотой негашеной извести в произ-ве известково-песчаных автоклавных бетонов (Б) основана на ее способности к гидратационному твердению. Изложены результаты опытов изготовления Б при различных способах формования смеси и приведены основные строительные свойства этих Б. М. Маянц

64154. Основные вопросы технологии производства крупных силикатных блоков. Шварцзайд М. С., Геллинова М. М. В сб.: Крупноразмерн. силикатн. и пеносиликатн. изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 160—180

Рекомендуется изготовление блоков для наружных стен с щелевидными и сводчатыми пустотами при формовании с вертикальным расположением пустот и для внутренних стен с цилиндрич. пустотами; высота блоков во всех случаях $\leqslant 125$ *см*. Блоки должны изготовляться на тонкоразмолотой негашеной извести (остаток на сите 4900 *отв/см*^{2} $\leqslant 3\%$), так, чтобы процесс гидратации извести протекал после формовки блоков. Скорость гашения извести должна быть в пределах 10—30 мин., а т-ра в теле свежеотформованного блока — 35—55°. Кол-во пережога в извести должно быть возможно меньше. При затворении известково-песчаной массы водн. вытяжкой торфа с добавлением гипса процесс гидратации удлиняется на 30—40 мин., причем прочность изделий не уменьшается. Активность массы должна быть в пределах 8—10% (при условной активности извести в 75%). Применение извести мокрого помола не уменьшает вредного влияния пережога и приводит к понижению прочности изделий, по сравнению с известью сухого помола. Желательно, чтобы часть песка была молотой (8—10% от веса массы); чем больше дисперсность молотого песка, тем больше прочность изделий и тем в большей степени, чем выше активность массы. При укладке массы пластичной консистенции (водосодержание 15—17%) рекомендуется применение вибрирования. Автоклавная обработка блоков должна производиться в металлич. формах; обязательна предварительная выдержка до загрузки в течение 2—3 час. Подъем давления должен быть медленный (1,5—2 часа до 8 *ати*), что может, в частности, уменьшить отрицательное влияние пережога; длительность изотермич. прогрева при 8 *ати* должна быть 7—8 час. и понижение давления — 2—2,5 часа. Г. Копелянский

64155. Получение силикатных изделий из прибрежного песка. **Донской В. З.**, Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1956, № 12, 19—24

Испытаны прибрежные морские пески Дагестана, содержащие 5,3—54,8% $CaCO_3$, как сырье для изготовления силикатных изделий. Получены удовлетворительные результаты. И. Смирнова

64156. Ускорение процесса твердения низкоосновных роман-цементов путем автоклавной обработки. **Голынко-Вольфсон С. Л.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 419—421

Экспериментально установлено, что роман-цементы (РЦ) могут быть получены из малоизвестковового сырья, характеризующегося основным модулем *m* величиной 0,4 и выше. Повышение глиноземного модуля *p* оказывает положительное влияние при твердении РЦ в нормальных условиях и отрицательное — при автоклавной обработке. Автоклавная обработка повышала прочность всех синтезированных РЦ (с *m* от 0,4 до 1,6), и особенно резко при $p = 2{,}6$. Е. Штейн

64157. Вибропомол — наиболее эффективный современный метод измельчения. **Ребиндер П.**, Строит. материалы, изделия и конструкции, 1956, № 1, 8—10

Для тонкого и сверхтонкого измельчения частиц диам. 60 μ и менее эффективными мельницами являются вибрационные, работающие со сравнительно малыми амплитудами (2—4 *мм*) и высокими частотами $\geqslant$ 25—50 *гц*). Тонкое измельчение и особенно домол вяжущего приводят к резкому повышению качества бетона и строительных деталей, увеличивает степень использования цемента и ведет к снижению расхода его на кубометр продукции. Тонкое измельчение приобретает важное значение в технологии строительных материалов для получения быстротвердеющего цемента и для образования прочной и долговечной структуры бетонов и строительных р-ров, а также для произ-ва бесцементных изделий на местных вяжущих. Вибропомол успешно применяется в других отраслях пром-сти: для получения тонкомолотого гипса, песка, стекольных шихт, полировальных порошков, красителей, графита и т. д. Тонкое измельчение позволяет ускорять технологич. процессы и повышать качество продукции. В. Кушаковский

64158. Изменения в минералогическом составе клинкера в зависимости от условий обжига и охлаждения. **Падилла** (Alterazioni nella struttura mineralogica di clinker sottoposti a prolungate ricotture. Padilla Enrica), Ind. ital. cemento, 1956, **26**, № 10, 225—232 (итал.)

Рассмотрен эффект закалки клинкера, вызывающий увеличение содержания в нем алита и образование более равномерной кристаллич. структуры. Приведены соображения относительно области устойчивости белита. Рассмотрены условия разложения алита в присутствии SO_3 при продолжительном нагревании. И. Смирнова

64159. Теоретическая величина количества тепла, потребного для обжига цементного клинкера. **Штрассен** (Der theoretische Wärmebedarf des Zementbrandes. Strassen H. zur), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 1, 1—12 (нем.; рез. англ., франц.)

Критически рассматриваются различные методы определения теоретич. величины (ТВ) кол-ва тепла, потребного для обжига цементного клинкера. Автор определяет ТВ, отнесенную к 20° и 1 *кг* клинкера, как энтальпию р-ции, обусловливающей преобразование сухой цементной муки в продукты обжига (клинкер, CO_2 и воду). Приводится общая ф-ла для определения ТВ с учетом образования щел. сульфата, а также ряд практич. примеров ее применения. Отмечается, что на подсчет ТВ существенно влияют образование щел. сульфата и наличие горючих в-в в сырьевой муке (в пределах от 40 до 60 *ккал* на 1 *кг* клинкера). Г. Копелянский

64160. Специальный уголь для обжига клинкера. **Рехницер** (Kameni ugljen Raša — specijalni ugljen za cement. Rehnicer Anton), Kemija u industrii, 1956, 5, № 12, 301—304 (сербо-хорв.: рез. англ., франц., нем.)

Уголь месторождения Раша дает золу с высоким содержанием извести. Высокое содержание S в угле не оказывает вредного влияния на качество клинкера. М. Степанова

64161. Пемза как составная часть портландцемента. **Симада, Комаки** (セメント混合材としての輕石。島田欣二, 小牧高志), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1367—1368 (японск.)

64162. Смешивание цементов для ускорения схватывания и влияние его на усадку и набухание. **Фере, Венюа** (Mélanges de ciments pour accélérer la prise; leurs conséquences sur le retrait et le gonflement. Feret Louis, Venuat Michel), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 496, 1—11 (франц.; рез. англ.)

Исследовали смеси обычного портландцемента (П) с глиноземистым цементом (0—20—70—85 и 100%) и с быстро твердеющим П (0—20—40—60—80 и 100%). Опыты проводили на цементном тесте и р-ре состава 1 : 3 с различными В/Ц, продолжительностью схватывания, прочностью и линейными деформациями. Наиболее подробно были изучены линейные деформации. Установлено, что отдельные смеси П с глиноземистым в отношении усадки и набухания существенно не отличаются от исходного П. И. Смирнова

64163. Схватывание портландцемента. **Хайден** (Das Erstarren des Portlandzementes. Hayden R.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 1, 16—18 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечается неправильность широко распространенного мнения о том, что процесс схватывания портландцемента является началом процесса твердения. В действительности процесс схватывания является самостоятельным, причем в отличие от процесса твердения, в основе которого лежат хим. р-ции между цементными минералами и водой, схватывание портландцемента, равно как и иных цементов, напр. цемента Феррари и белого цемента, объясняется только адсорбцией воды на поверхности новообразований. При затворении цемента водой в первую очередь образуются гидрат окиси Са и гидросульфоалюминат Са. В конце процесса схватывания связывается 0,45—0,75 ч. воды на 100 *г* цемента, из которых $\sim{}^3/_4$ входят в состав гидрата окиси Са. Процесс схватывания продолжается значительно дольше срока, определенного с помощью иглы Вика, и в конце накладывается на собственно хим. процесс твердения. Нарушение процесса схватывания не оказывает влияния на структуру цементного камня. Так, напр., прочность цементных образцов, изготовленных сразу после затворения, составила в 28-суточном возрасте 380 *кг/см*^{2}, а изготовленных в конце схватывания (после повторного перемешивания) 377 *кг/см*^{2}. Г. Копелянский

64164. Разжижение цементного шлама при помоле в замкнутом цикле. **Магасреви** (Verflüssigung von Zementrohschlamm bei Mahlung im geschlossenen Kreislauf. Magasrévy J.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 1, 12—16 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются условия разжижения цементного шлама в процессе помола и возможности применения для этих целей хим. реагентов. Особое внимание уделяется обработке шлама в процессе флотации. В качестве хим. реагента в этом случае предлагается до-

бавка Са-лигнинсульфоната (I). Проведенные в условиях произ-ва исследования показали, что добавка 0,8 *кг* I на 1 *т* сырья понижает водосодержание шлама с 36 до 29% и одновременно повышает его текучесть. Введение указанной добавки позволило повысить производственную мощность вращающейся печи на 15% и понизить расход тепла на 250 *ккал/кг* клинкера (т. е. до 1400 *ккал/кг*). Г. Копелянский

64165. **Прямое определение углерода в сырьевой муке и шламе. Вальберг Г. С., Плаксина Ф. Е.,** Цемент, 1957, № 1, 26—27

Приведена схема установки и методика определения. М. Степанова

64166. **Развитие методов определения механических свойств цементов и их стандартизации. (К 75-летию издания первых русских норм на портландцемент). Рущук Г. М.** В сб.: 15-я научн. конференция Ленингр. инж.-строит. ин-та, Л., 1957, 425—427

Обзор. Указание на необходимость перехода к испытанию цементов в пластичных образцах по ГОСТ 310-51, совпадающему в основной своей части с опубликованным в 1953 г. проектом международного стандарта на методы механич. испытаний цементов. Е. Штейн

64167. **Термохимическое исследование системы $BaO—Al_2O_3—SiO_2$. Саваи, Маки** (BaO-Al_2O_3-SiO_2 系燒塊の熱化學的研究○澤井郁太郎, 牧俊夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, 64, № 732, 287—291 (японск.; рез. англ.)

Определены теплоты образования и растворения. Установлено, что р-ции в твердой фазе указанной системы аналогичны р-циям в системе $CaO—Al_2O_3—SiO_2$. М. Степанова

64168. **Минералогический состав и качество глины, используемой в качестве сырья для цемента. Ока, Минато** (セメント原料粘土の良否と鑛物組成○岡淳平, 湊秀雄), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 117, 20—31 (японск.)

64169. **Магнезиальные вяжущие и их практическое значение, в частности, в горном деле. Ломмацш** (Der Stand unserer Erkenntnisse über Magnesiabindemittel und deren praktische Verwendung, besonders auch im Bergbau. Lommatzsch Alexander), Bergakademie, 1956, 8, № 12, 581—584 (нем.)

Дан обзор теорий твердения цемента Сореля. Приведена таблица соотношения $MgCl_2$, MgO и H_2O в схватившемся цементе по данным ряда исследователей. Отмечается, что введение в цемент Сореля активных гидравлич. добавок повышает его прочностные свойства. Р. Франкфурт

64170. **Расширяющийся цемент в бетонах гидротехнических сооружений. Бурчуладзе Ш.,** Строит. материалы, 1956, № 12, 29—30

Изучалось влияние замедлителей схватывания — виннокаменной (I) и уксусной (II) к-т (0,5—1,0%) — на свойства расширяющегося цемента. Испытание образцов, изготовленных из цементного теста нормальной густоты, показало, что к 28-дневному возрасту не наблюдалось снижения прочности образцов, содержащих добавки. Введение I вызывает увеличение, а II — уменьшение расширения цементного камня. I оказывает меньшее влияние на замедление сроков схватывания расширяющегося цемента, чем II. И. Смирнова

64171. **Декоративные цементы из натуральных мергелей. Грачьян А. Н.,** Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, 27(41), 187—190

Описаны лабор. опыты, позволяющие сделать вывод, что натуральные маложелезистые мергели, обожженные в шахтных печах на беззольном топливе и подвергнутые быстрому водн. охлаждению, позволяют получить белые цементы, удовлетворяющие требованиям стандарта. М. Степанова

64172. **Белый портландцемент. Юришич** (Bijeli portland cement. Jurišić Nikola), Kemija u industriji, 1956, 5, № 9, 215—217 (сербо-хорв.)

Для произ-ва белого цемента (БЦ) может применяться сырье — каолин, известняк, известковый туф. Содержание окиси Fe в известняке не должно быть $> 0,20\%$, в глине 0,75%. Исследовательским институтом в Любляне составлена смесь для БЦ из 21% белой глины и 79% далматского известняка, которая обжигалась при т-ре 1500° с добавлением 3% туфа. Из клинкера получен цемент следующего состава (в %): SiO_2 21,02, Al_2O_3 8,1, Fe_2O_3 0,40, CaO 64,66, п. п. п. 2,45%, свободной CaO 2,10%, гидравлич. модуль 2,19, силикатный модуль 2,47. Прочность через 28 дней — на растяжение 43, на сжатие 738 *кг/см²*. Остаток на сите № 30 0,10%, № 70 — 4%; время схватывания при добавлении 25% воды — начало через 1 ч. 45 мин., конец через 2 ч. 35 м. Fe_2O_3 придает БЦ зеленоватый оттенок, для его устранения применяется электроосмос или вводится в сырьевую смесь от 2 до 5% нашатыря. С. Типольт

64173. **Новый метод расчета минералогического состава вяжущих и шлаков. Делекур** (Sur l'analyse équivalentaire des calcaires, des laitiers et des liants hydrauliques. Delecourt J.), Silicates industr., 1956, 21, № 11, 459—463 (франц.)

Отношение кол-ва SiO_2, данное хим. анализом, к высчитанному кол-ву миллиэквивалентов SiO_5 и SiO_4 позволяет судить о пригодности сырья для изготовления различных вяжущих и быстро рассчитывать со-состав сырьевых смесей известняка и глины для получения вяжущего желаемого минералогич. состава. А. Говоров

64174. **Использование огненно-жидких шлаков никелевого производства для строительства. Горяйнов К. Э., Волчек И. З.,** Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1957, № 2, 13—15

Приведена технологич. схема опытной установки для получения ваты из шлака, непосредственно вблизи места его вытекания, но не на фурменной площадке, а под ней. См. также РЖХим, 1956, 72508. М. Степанова

64175. **Влияние природы клинкера на прочность шлакового цемента. Зопора** (Der Einfluß des Klinkers auf die Hochofenzementfestigkeit. Sopora Horst), Silikattechnik, 1956, 7, № 6, 245—246 (нем.)

Описаны результаты лабор. исследований образцов шлакового цемента, полученных из 6 различных клинкеров. При совместном помоле клинкера и шлака с добавкой 4% по весу ангидрита образцы показали прямую зависимость прочности на сжатие от величины соотношения $C_3S : C_2S$; при прочих равных условиях прочность возрастает с величиной указанного отношения. М. Степаненко

64176. **Метод цементации порошков при изготовлении шлифов для петрографического анализа. Майер А. А.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1956, № 11, 167

Предлагаемый метод цементации предусматривает применение некоторых прозрачных термопластов таких, как метилметакрилат, к которому в качестве инициатора полимеризации добавляется 1% перекиси бензоила. М. Степанова

64177. **Лабораторный расчет состава и контроль на месте укладки цементно-грунтовой смеси. Блейк** (Laboratory design and site control for soil-cement. Blake L. S.), Surveyor, 1956, 115, № 3375, 1041—1045 (англ.)

В Англии широко применяется укрепление грунтов цементом в дорожном, аэродромном и других областях

строительства. Обработанный цементом грунт приобретает повышенную стойкость против действия атмосферных условий и влаги. Цементно-грунтовая смесь (ЦГС) должна обладать прочностью к 7 суткам твердения ~18 *кг/см²*, что вполне достаточно для практич. целей. Повышение прочности сверх 35 *кг/см²* нежелательно, так как вызывает образование усадочных трещин. Для обеспечения оптимального состава и прочности ЦГС в лаборатории определяется зерновой состав и пластичность грунта, а также проводятся испытания на уплотнение (или водопотребность), прочность при сжатии, атмосфероустойчивость. ЦГС может изготовляться непосредственно на месте строительства, на спец. установках, откуда готовая смесь развозится по стройкам, или в передвижных мешалках. В Англии применяются по преимуществу два первых способа. Изготовление и укладка ЦГС на месте работы производятся спец. машинами производительностью > 830 *м²* грунта в день. Описывается организация работ по изготовлению и укладке ЦГС с помощью различных машин, а также контроль качества смеси на месте строительства. Укладка готовой ЦГС, изготовленной на спец. установках, аналогична укладке бетонных покрытий. Б. Левман

64178. **К вопросу о тепловом режиме вращающейся печи, работающей по мокрому способу. Пласман** (Beitrag zur Wärmewirtschaft von Naßdrehöfen. Plassmann E.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 2, 41—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование печи со встроенным подогревателем шлама, цепями и крестовинами. В настоящее время при эксплуатации указанных печей удалось достичь расхода тепла ~1200 *ккал/кг* клинкера. Эту величину можно понизить еще на 100 *ккал* путем уменьшения влажности шлама и понижения т-ры от отходящих газов. При этом отмечается, что мокрый способ требует расхода тепла всего на 175 *ккал* больше, чем самый совершенный процесс обжига, применяемый при сухом способе. Е. Штейн

64179. **Периферийное питание сырьевой смесью вращающейся печи. Шахбазян Т. О., Куликов Н. С.**, Цемент, 1956, № 6, 13—14

Приведена схема периферийной загрузки пыли во вращающуюся печь на з-де «Магнезит». Предлагается перевести цементообжигательные печи на периферийную загрузку сырьевой смесью. И. Смирнова

64180. **Цепные завесы в цементных печах. Часть I, II. Дерсна** (Chain system installations in cement kilns. Part I, II. Dersnah W. R.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 5, 94, 96—99, 104, 134; № 6, 118—122 (англ.)

I. На основе данных, полученных с 74 цементных з-дов мокрого способа произ-ва, характеризуются различные виды цепных завес (ЦЗ), их установка и работа во вращающихся печах. ЦЗ улучшает теплообмен между горячими газами и шламом. Влияние конструкции и способа навески ЦЗ исследовалось с точки зрения таких факторов, как характер сырья, тонкость помола шлама и его влажность, возврат пыли, состав и т-ра отходящих газов, наклон печи и скорость ее вращения, кольцеобразование, производительность печи. Различают навеску цепей свободно висящими концами и гирляндой. На 86% обследованных з-дов применяются ЦЗ, навешенные в форме рассредоточенной гирлянды. Оптимальной формой ЦЗ является такая, которая обеспечивает нормальное прохождение шлама, соответствующую т-ру отходящих газов и заданную влажность гранул на выходе из цепной зоны. В большинстве обследованных печей длина зоны ЦЗ составляет от $^1/_5$ до $^1/_8$ общей длины печи. Плотность ЦЗ зависит от различных условий; как правило, она выше в том месте, где газы содержат больше тепла. Увеличение диаметра цепной зоны уменьшает опасность кольцеобразования. Обычно начало ЦЗ отстоит от обреза загрузочной части печи на 1,5—7,5 *м*, что облегчает поступление шлама в зону ЦЗ и способствует лучшему перемешиванию шлама и пыли (в тех случаях, когда уловленная пыль возвращается в печь вместе с шламом). Толщина звеньев цепей колеблется от 16 до 25 *мм*. Звенья обычно сварные и имеют эллиптич. форму. Внешний размер звена толщиной 16 *мм* составляет 5,7 × 7,6 *см*. Вес 1 *м* цепи звеньев толщиной 16 *мм* колеблется от 5,8 до 6,6 *кг*. Износ ЦЗ в большинстве печей больше в нижней части зоны, что объясняется повышенным истиранием и окислением цепей на этом участке. Б. Левман

II. Рассматривается ряд факторов обусловливающих выбор системы навески цепей. Даются рекомендации по усовершенствованию технологич. процесса произ-ва цемента по мокрому способу. Указывается оптимальная дозировка добавки осажденной пыли, проводятся методы борьбы с кольцеобразованием в зоне навески цепей. Подчеркивается значение для процесса обжига длины и общей поверхности цепной завесы, а также веса цепей. С. Круглов

64181. **О работе больших печей. Слегтен, Слегтен** (Sur l'échiquier des grands fours. Slegten J., Slegten P.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 496, 12—18 (франц.; рез англ.)

Рассмотрена зависимость механич. устойчивости вращающейся печи от величины ее размеров. И. Смирнова

64182. **О путях реконструкции шаровых мельниц на цементных заводах. Несвижский О.**, Строит. материалы, 1956, № 12, 9—11

Принимаемая обычно наибольшая скорость вращения мельницы для шаров диам. 40—60 *мм* приблизительно 20—22 об/мин. совершенно недостаточна для шаров диам. 80—100 *мм*. При реконструкции мельницы следует либо найти оптимальную скорость вращения барабана, либо применить приспособления для подъема мелющих тел до наивысшей точки отрыва. Описан опыт реконструкции шаровых мельниц за рубежом. М. Степанова

64183. **Дискуссия по статье: Миттаг «Установка рифленых пластин в трубных мельницах грубого помола». Слегтен. Ответ автора** (Einbau von Raupenplatten in Grobrohrmühlen von Carl Mittag. Stellungnahme. Slegten J.— Entgegnung des Autores.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 6, 293—295 (нем.)

Предлагается усовершенствование броневых плит и мелющих тел. К РЖХим, 1956, 47870. Е. Штейн

64184. **Рефераты докладов по технологии бетона (Коллоквиум в Копенгагене, февраль 1956). Часть I. Брюне** (Analyse des communications presentées par écrit au colloque de Copenhague. Févr. 1956. 1 partie. Brunet. Bull. Reunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1956, № 32, 89 p., ill.) (франц.)

64185. **Совещание по современным проблемам технологии бетона [Москва, 10—11 янв. 1957 г.]. Эршлер Э.**, Строит. материалы, 1957, № 2, 29

Краткое изложение докладов. М. Степанова

64186. **Современное состояние технологии производства бетона. Шефлер** (Zum heutigen Stand der Betontechnik. Schäffler Hermann), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 4, 77—81 (нем.)

Обзор основ рациональной технологии бетона. В частности, в соответствии со стандартами ФРГ предлагаются следующие величины В/Ц: для водонепроницаемого бетона 0,60—0,70; для морозостойкого бетона без использования воздухововлекающих добавок 0,55 и при введении воздухововлекающих добавок 0,70; для бетонов в агрессивной водн. среде 0,50—0,60. Г. Копелянский

64187. Использование вспученных глин при изготовлении бетона. Клаузен (Blähton zur Betonherstellung. Clausen H. P.), Baustoff, Baumasch., 1957, 5, № 3, 81—83 (нем.)

З-ды по изготовлению заполнителей из вспученных глин (керамзита) имеются в ряде стран Западной Европы, в том числе и в ФРГ. Излагаются основные требования к сырью, в частности, указывается на недопустимость наличия в глинах известняка, поскольку известь адсорбирует газы, необходимые для вспучивания глин. Обжиг глин ведется в ФРГ во вращающихся печах, длиной 55 *м* при т-ре 1150—1200°; обожженный продукт поступает в холодильник, а оттуда — на сортировочную установку. При коэф. теплопроводности бетона (Б) $\lambda = 0{,}15$ *ккал/м час град* прочность Б составляет 20 *кг/см*². Максим. водонасыщение Б равно 6% по весу. Об. вес при 6%-ной влажности составляет 1310 *кг/м*³ и максим. величина коэф. теплопроводности $\lambda = 0{,}50$ *ккал/м час град*. При водонасыщении отсутствует изменение прочности и упругих свойств. Б выдерживает 150 циклов испытаний на морозостойкость. Звукоизоляция стенки толщиной в 30 *мм* составляет 48 *дб*. Приводится ряд данных о физ.-мех. свойствах керамзитобетона при добавлении и без добавления к керамзиту (К) песка. Указывается на возможность получения Б относительно высокой прочности (170—240 *кг/см*²) при относительно невысоком об. весе (1460—1500 *кг/м*³) и коэф. теплопроводности λ порядка 0,56—0,61 *ккал/м час град*. При изготовлении Б более высокой прочности необходимо резкое увеличение расхода цемента. Б применяется в Пакистане при строительстве плотин, гидротехнич. сооружений и жилых домов. Модуль упругости Б составляет 100 000—160 000 *кг/см*², при среднем значении 130 000 *кг/см*². Соотношение модулей упругости стали и керамзитобетона равно 16,2, а при обычном Б — 15.

Е. Штейн

64188. Уход за бетоном с повышенными добавками хлористых солей, твердеющим на морозе. Овчаров В. И., Строит. пром-сть, 1957, № 1, 38—42

Проведенные эксперим. работы показали, что наивысшие величины прочности бетона на сжатие в 28-суточном возрасте дали образцы, укрытые песком или шлаком и смоченные водн. р-ром 3% NaCl + 10% $CaCl_2$. Укрытие бетонных образцов снегом привело к понижению их прочности. При покрытии образцов пленкой лака «этиноль» наблюдают значительное уменьшение потери влаги. Отмечается, что образцы, твердевшие под слоем «этиноля», приобрели в 90-суточном возрасте более высокую прочность на сжатие и изгиб, чем твердевшие под слоем песка. Производственные испытания показали, что наиболее эффективными средствами утепления бетона являются солома и опилки; наибольшее остывание наблюдалось при утеплении бетона песком и покрытии лаком. Рекомендуется оставлять утепление до весны, затем его необходимо снять, очистить поверхность бетона и поливать бетон до приобретения им полной проектной прочности.

Г. Копелянский

64189. О морозостойкости бетонов. Орт (De la gélivite des bétons. La suppression en est-elle possible? (Suite et fin.). Orth J.), Techn. mod. constr., 1956, 11, № 7, 203—212 (франц.)

Исследовалось влияние воздухововлекающих добавок на морозостойкость бетона при испытании до 240 циклов. Морозостойкость бетона оценивалась по скорости распространения в нем звука. Изучалось влияние минералогич. состава цемента и его расхода, а также воздухововлекающих добавок, на пластичность бетонных смесей. В числе добавок применялись виниловые смолы в кол-ве до 50% от веса цемента. Введение 30% смолы дало наилучшие результаты и привело к получению бетона высокой морозостойкости. Сравнивалось влияние замораживания бетона в холодильной камере и в натурных условиях. Характер поведения образцов оказался в обоих случаях одинаковым. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 9084.

И. Смирнова

64190. Добавки к бетону на заводах товарного бетона. Блом (Admixtures for ready-mixed concrete. Bloem Delmar L.), Pit and Quarry, 1956, 48, № 11, 302, 304, 306, 308, Cement, Lime and Gravel, 1956, 31, № 3, 141—147 (англ.)

64191. Готовая бетонная смесь, примененная для строительства железнодорожной магистрали в Нагоя, рассчитанной на высокоскоростное движение. Мацусита (名古屋市高速度鉄道に用いたレヂーミクストコンクリート。松下元三), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1956, 11, № 12, 10—14 (японск.)

64192. Бетон для плотины на реке Наруко. Фудзикаси, Накада (鳴子ダムのコンクリート。藤樫博璐, 中田公一平), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 118, 9—15 (японск.)

64193. Коррозия бетона под действием дыма и пара. Туннель в Син-Осакаяма. Ода, Сугахара (ばい煙によるコンクリートの腐食。新逢坂山トンネル。小田仁, 菅原操), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 118, 20—25 (японск.)

64194. Бетон, приготовленный с применением песка и морских ракушек. Донде (Concreto con arena y concha de mar. Dondé G. Manuel), CIC, 1956, № 77, 40—44 (исп.)

Плотность морского песка, используемого для произ-ва бетона, 2,76, плотность ракушек 2,72, об. вес морского песка 1560 *кг/м*³, об. вес ракушек 1375 *кг/м*³. Первые бетоны с В/Ц 0,68 были изготовлены из 45% морского песка, 55% морских ракушек и 300 *кг/м*³ портландцемента типа V. Бетоны, изготовленные с использованием пресной и морской воды, после 28-дневного твердения обладают прочностью на сжатие соответственно 131 *кг/см*² и 124 *кг/см*². Образцы бетонов после 28-дневного твердения погружались в насыщ. р-р сульфата Na и высушивались на открытом воздухе. Этот опыт повторялся 15 раз. После этого прочность образцов на сжатие была равна соответственно 109 и 112 *кг/см*². Разница между бетонами, приготовленными на пресной и морской воде, несущественна.

И. Крауз

64195. Тяжелые и гидратные бетоны. (Для защиты от радиоактивн. воздействий). Десов А. Е., Научн. сообщ. Центр. н.-и. ин-т пром. сооруж., 1956, вып. 26, 88 стр., илл.

64196. Новый завод бетонных блоков. Пек (Franzen of Indianapolis. Peck Roy L.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 6, 216—218, 220 (англ.)

Описаны технологич. процесс и оборудование нового з-да пустотелых строительных бетонных блоков с легковесным заполнителем 2 видов, Franzen Block and Material Co. (Индианаполис, США). Исходные материалы поднимаются 2 ковшевыми элеваторами, высотой 22,3 *м*, и загружаются в цилиндрич. стальные бункеры. Из бункеров материалы поступают в автоматич. весы, объемом 1,4 *м*³, затем в смеситель такого же объема. Из смесителя скиповый подъемник подает бетонную смесь в бункер формовочной машины Stearns 50-3, которая формует по 15 блоков в 1 мин., по 3 шт. одновременно. Пропарка ведется в 4 камерах, длиной 18,3, шириной 4,1, высотой 2,2 *м*, вмещающих каждая 12 000 блоков. Блоки выдерживают в охлажд. камере 2 часа, после чего в нее вводят насыщ. пар под давл. 0,7 *кг/см*², т-ре 66—71° и выдерживают полчаса; затем вводят перегретый до 163° пар и выдерживают 3,5 часа.

Камеры сохраняют в герметичном состоянии в течение ночи и разгружают утром. По окончании пропарки горячий воздух из камер удаляют, и камеры охлаждают вентилятором. Средняя $\sigma_{сж}$ 3-ячеистого блока (эквивалентного кирпичу 200 *мм*), со стенками толщиной 32 *мм*, площадью нетто 770 *см*², весом 12,4 *кг*, составляет 86 *кг/см*². На территории з-да расположено другое производственное здание, в котором изготовляют различные бетонные литые строительные детали; описано оборудование. Б. Злочевский

64197. **Отечественный опыт применения препак-бетона. Бакони, Юрчек** (Hazai tapasztalatok prepaktbetonnal. Bakonyi Iván, Jurcsek Viktor), Magyar Építőipar, 1956, 5, № 7, 322—325 (венг.)

Дается описание лабор. испытаний и 2 случаев применения так называемого препак-бетона (ПБ). Гравий, после удаления из него мелких фракций, укладывается в сооружение в чистом виде и затем в него нагнетается под давл. 0,5—2,5 *атм* цементное тесто-суспензия или цементный р-р. Состав зерен гравия подбирается так, чтобы вяжущее равномерно и беспрепятственно заполняло все пустоты заполнителя. ПБ может применяться и при подводном бетонировании, причем уложенный гравий предварительно вибрируется; расход цемента при этом меньше обычного. Получается бетон, в котором цементный р-р заполняет все пустоты каркаса из крупных зерен гравия, в то время как при обычном бетонировании зерна гравия как бы плавают в цементном р-ре. ПБ не дает усадки. Может применяться для заделывания пустот в старых бетонных сооружениях. С. Типольт

64198. **Основные вопросы приготовления бетона путем заливки заполнителя жидким раствором цемента. Кудо** (注入コンクリート工法の要点について。工藤信。), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1956, 11, № 10, 5—14 (японск.)

64199. **Осмотический метод увеличения прочности бетона. Поганый** (The osmotic method of increasing concrete strength. Pogany W.), Civil Engng and Public Works Rev., 1956, 51, № 606, 1349—1351 (англ.)

Прочность бетона на 90% определяется его пористостью, которая зависит от величины В/Ц. Посредством электроосмоса прочность бетона можно увеличить на 35—45%. Рассмотрено влияние кол. фракций в заполнителе, формы, расположения и длины электродов и расстояния между ними. Приведены расчетные ф-лы. Электроосмотич. отделение воды из бетонной смеси при вибрировании сопровождается ее уплотнением. И. Смирнова

64200. **Увеличение прочности бетона и железобетона электроосмотическим методом. Поганый** (A beton és vasbeton szilárságának növelése elektroozmotikus módszerrel. Pogány Béla), Magyar tud. akad. műsz. tud. oszt. közl., 1956, 19, № 1-3, 265—273 (венг.)

Автор исходит из существующей аналогии между электроосмотич. обезвоживанием бетона и почвы. Свежая бетонная смесь в процессе схватывания проходит через 3 стадии. Только для 2-й и 3-й стадии необходимо ввести соответствующие изменения в ф-лу скорости удаления воды при электроосмосе, данную Дарчом, Пойзеллем и др. На процесс электроосмоса влияют распределение зерен заполнителя, расположение и длина электродов. Максим. величина падения потенциала разрешается до 1,7 *в/см*. Кол-во воды, которое можно удалить с помощью электроосмоса, для каждого бетона имеет крит. границу. Оптимальное напряжение для обезвоживания бетона 60—70 *в*. Желательно наряду с применением электроосмоса использовать и вибрирование. Опыты были проведены сначала на маленьких образцах, а потом на обычных изделиях. Даются графики зависимости прочности бетона от времени электроосмоса. Д. Пюшпеки

64201. **Дискуссия по статье: Кларк «Трещинообразование в железобетонных изгибаемых элементах».—** (Discussion of a paper by Arthur P. Clark: Cracking in reinforced concrete fluxural members.—), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 28, № 6, Part 2, 1433—1439 (англ.)

К РЖХим, 1957, 9096.

64202. **Грунтоблоки и грунтовая штукатурка. Мехра** (Mud masonry and mud plaster. Mehra S. R.), Indian Ceram., 1956, 3, № 6, 202—208 (англ.)

Приведен обзор типов грунтоблоков и набивных грунтовых стен, применяемых в индийском строительстве, а также различные типы грунтоцементных штукатурок с добавками соды, извести и каменноугольной смолы. И. Смирнова

64203. **Автоклавный пеношлак. Розенфельд Л.**, Строитель, 1956, № 12, 18. В сб.: Доменные шлаки в стр-ве. Киев, Госстройиздат УССР, 1956, 369—379

Новый строительный материал — автоклавный пеношлак получается путем смешивания мокрой смеси молотого доменного гранулированного шлака и молотого кварцевого песка с пеной и последующей обработки получаемой пеномассы в автоклаве при давл. 8 *ати*. Различают изоляционный пеношлак (об. в. 500—700 *кг/м*³) и конструкционный (об. в. 700—1200 *кг/м*³). М. Степанова

64204. **Применяемые во Франции асфальтобетоны. Составление, исследование и назначение. Дюрье** (Warm uitgevoerde bitumineuze mengsels in Frankrijk. Ontwerp. onderzoek en toepassingen. Duriez M.), Wegen, 1956, 30, № 8, 170—181 (голл.)

Описаны асфальтобетоны, способы их составления и методы исследования. Г. Герцфельд

64205. **Влияние водонасыщения на сопротивление разрыву затвердевших цементных растворов и бетонов. Лещинский М. Ю.**, Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 521—523

Наряду с понижением прочности (П) бетона (Б) при водонасыщении имеет место также и положительное влияние водн. среды на П Б при разрыве и изгибе, объясняющееся, по-видимому, созданием более благоприятного объемно-напряженного состояния при достаточном заполнении жидкостью пустот цементного камня. При высушивании образцов происходит понижение их П вследствие потери части содержащейся в них воды (~ 25%). При насыщении образцов керосином наблюдается некоторое повышение П (~ на 20%), а при насыщении водн. р-ром сульфитно-спиртовой барды — резкое понижение П (~ на 80%). Приводится ф-ла зависимости П р-ров от истинной П материала в сухом воздухе, величины адсорбционного понижения П по Ребиндеру, величины повышения П при достаточно полном насыщении и величины повышения П за счет капиллярных сил. Проведенными опытами установлено изменение П р-ров и бетонов при их водонасыщении, в полном соответствии с теорией адсорбционного понижения прочности. Е. Штейн

64206. **Отход соапстока — новый пластификатор. Дрелинг П. Е.**, Бюл. строит. техники, 1956, № 9, 12—14

Пластифицирующее влияние отходов соапстока (ОС) объясняется содержанием в них омыленных жиров. В смешанные р-ры необходимо вводить, наряду с ОС, золу ТЭЦ, глину или известь. ОС применяются только при изготовлении строительных р-ров; дозировка устанавливается по содержанию в ОС омыленных жиров. ОС применяется в виде водн. эмульсии, изготовляемой на строительном объекте. Е. Штейн

64207. Радиоактивные изотопы в контроле производства пакетированных плит. Сперантов Н., Турчихин Э., Строит. материалы, 1956, № 12, 30—31

Описан опыт применения водн. р-ра $CaCl_2$, содержащего радиоактивный изотоп Ca^{45}, для определения водостойкости битумных оболочек, используемых вместо картона при проз-ве пакетированных плит. М. С.

64208. Составные битумные строительные смеси. Ягода (Skladovatel'né živičné stavebné zmesi. Jahoda Miloš), Silnice, 1956, 5, № 12, 278—280 (словацк.)

Щебень, нагретый до 40—60°, обволакивается сначала холодным смоляным маслом, затем горячим вязким асфальтом и потом добавляется молотый битум, после этого в смесь вводят 20% сухого щебня фракции 0—3 *мм*. Такая смесь пригодна для зимних дорожностроительных работ. Е. Стефановский

64209. Соотношение сырьевых материалов для синтетического асбеста. II. Оптимальное количество фторсодержащих компонентов. Сайто （合成石綿の原料混合割合.第 2 報. 弗素量の最適範囲について。齋藤肇）, 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 585—587 (японск.)

См. также РЖХим, 1956, 36731.

64210. Синтетический асбест. VII. Влияние улетучивания фтора на изменение состава расплавленных сырьевых материалов. VIII. Изучение скорости роста и строения кристаллов. Сайто (角閃石系石綿の合成.第 7 報. 弗素の揮散による熔融體組成の變化について。齋藤肇）, 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 488—490; № 8, 536—537 (японск.)

64211. Влияние тепловых потоков и температурного градиента печи на рост кристаллов синтетического асбеста. Сайто （合成石綿原料混合物の添加劑ならびに炉の温度勾配が結晶生長に及ぼす影響。齋藤肇）, 工業化學雜誌,Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1312—1314, 1315—1317 (японск.)

64212. Замена асбеста шлаковой ватой при производстве асбестоцементных изделий. Пономарев И. Ф., Азелицкая Р. Д., Гудакова М. М., Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, 27(41), 143—145

Замена асбеста шлаковой ватой в пределах 50% незначительно снижает прочность изделий и может быть рекомендована для произ-ва. М. Степанова

64213 П. Установка для обжига гипса. Бёргадтс (Vorrichtung zum Brennen von Gips. Börgardts Edmund). Пат. ФРГ 953417, 29.11.56

Обжиг гипса (Г) производится во вращающихся барабанах (Б), установленных в автоклаве (А) со съемной торцевой крышкой. Б смонтированы на шасси, которое может перемещаться по рельсовому пути, расположенному в А. Загрузка и выгрузка Г производится вне А, что позволяет интенсифицировать его работу. М. Маянц

64214 П. Способ повышения прочности искусственных камней, изготовленных из ангидрита. Фрейтаг (Verfahren zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften von aus Anhydrit hergestellten Kunststeinmassen. Freitag Friedrich Erich). Пат. ФРГ 951436, 25.10.56

Способ повышения прочности искусств. камней, изготовленных из ангидрита и имеющих в своем составе катализаторы для ускорения твердения (напр., сульфат или известь), отличается применением хотя бы одной добавки, которая принадлежит одной из нижеперечисленных хим.-групп или представляет собой смесь из в-в, входящих в эти или другие группы: эфиры полисерных к-т и их соли высокомолекулярных углеводов (напр., натриевая соль эфира целлюлозы с полисерной к-той) или синтетич. высокополимеры со свободными спирт. гидроксилами (напр., соли эфиров полисерной к-ты с поливиниловым спиртом); ароматич. сульфокислоты (напр., сульфосалициловая к-та) и ее соли; сульфокислоты ароматических аминов (напр., так называемые Аш — кислота и аналогичные полупродукты анилинокрасочной пром-сти) и их соли: азосоединения с группами SO_3H или SO_3M (напр., конго красный), диазосоединения, имеющие такие группы (напр., калиевая соль диазометансульфокислоты); соединения, особенно соли, политионовых к-т, и в частности дитионовых к-т (напр., тетратионат Fe), а также сернистой к-ты (напр., бисульфит Na). (М — обозначение атома металла, обычно Na). Е. Штейн

64215 П. Способ получения полностью распавшихся в порошок двухкальциевого силиката или материалов, содержащих Ca_2SiO_4. Тило, Функ (Verfahren zur Herbeiführung der Zerrieselung von Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4 oder solches enthaltenden Massen. Thilo Erich, Funk Herbert). Пат. ГДР 11809, 23.06.56

Способ отличается тем, что для образования γ-Ca_2SiO_4 в цементном клинкере или подобных продуктах обжига, последние должны быть получены с содержанием $< 0{,}002$ молей окиси щел. металла на 1 моль Ca_2SiO_4. Е. Штейн

64216 П. Горелка для вращающейся печи. Нейман (Brenner für Drehrohröfen. Neumann Werner). Пат. ФРГ 953593, 6.12.56

Предлагается питаемая газом, нефтью или угольной пылью горелка для вращающейся печи с 2 свободно входящими в печь головками, направленными под косым углом к вертикальному среднему сечению печи. Кроме того, одна головка направлена под косым углом к верхней части печи и, соответственно, вторая головка — к нижней части внутренней стенки печи. Предусматривается также устройство нескольких дополнительных головок горелки. Е. Штейн

64217 П. Способ изготовления добавок из глины и известняка (Verfahren zur Herstellung eines Mörtel- und Zuschlagstoffes aus Lehm und Kalkstein) [Friedrich Grünwalder]. Австр. пат. 183011, 25.08.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14292 (англ.)]

Материал, подобный гидравлич. добавке, изготавливается смешиванием 40% по весу известкового порошка с глиной, обжига массы в сухом или влажном состоянии при 900° в шахтной или вращающейся печи и помола продукта до порошкообразного состояния. Е. Штейн

64218 П. Легкий бетон с шиферным заполнителем. Молер-Дюверну а (Aggloméré perfectionné et procédé pour sa réalisation. Mohler-Duvernois Charles). Франц. пат. 1110026, 6.02.56

Предлагается способ приготовления легких бетонов путем сухого перемешивания цемента с 60—80% молотого кровельного шифера (размер частиц 2—7 *мм*), увлажнения смеси и при постоянном перемешивании добавления поверхностноактивного агента H_2O_2, гипохлорита Ca (для выделения кислорода и хлора внутри массы). Можно также добавлять разные фибровые материалы, вермикулит, шлак и т. д. А. Говоров

64219 П. Строительные камни с глянцевой поверхностью и способ их изготовления. Шедель (Glanzbaustein und Verfahren zu seiner Herstellung. Schedel Xaver) [Ferdinand Brutscher]. Пат. ФРГ 942255, 18.10.56

Камень изготовляется из смеси заполнителя, напр. песка, с гидравлич. вяжущим, таким как портландцемент, и образующими глянец хим. в-вами — хромовыми

и (или) железными квасцами. Отмечается, что конц-ия обусловливающих появление глянца химикалий нарастает в направлении поверхностного слоя. Возможно также заполнение формы с полированным поддоном водн. р-ром смеси указанных выше материалов в кашеобразном состоянии; смесь оставляется в форме до отвердевания. Дно формы может быть частично покрыто блестящим рисунком. В формуемую смесь добавляют минер. краски или молотый кирпич.

Е. Штейн

64220 П. Метод отливки бетонных плит. Шокетт (Method of casting concrete slabs. Choquette Paul J.) [Gilbane Building Co.]. Пат. США 2739365, 27.03.56

Патентуется способ произ-ва железобетонных плит для жилых и административных зданий с использованием «разделительной» эмульсии. Эмульсия, являясь прокладкой между отлитыми бетонными плитами, одновременно способствует улучшению качества их поверхности и фиксирует необходимую толщину плиты. В состав одной из таких эмульсий входят следующие компоненты (в об. %): минер. сера 1,25; олеиновое мыло 1,25; соляровое масло 18; метилцеллюлоза 1,5 и водн. р-р карбоксиметилцеллюлозы 78. Применяется также пигментированная эмульсия, имеющая состав: 20%-ный р-р уксуснокислой соли и хлорида 80; соль олеиново-аммониевой к-ты 0,5; красящее в-во 1—5; вода 15. Указанные пропорции могут изменяться в пределах ±10%. Описанные эмульсии могут применяться при произ-ве не только железобетонных плит, но и других аналогичных по методу изготовления изделий.

С. Круглов

64221 П. Способ изготовления строительных элементов из сырого торфа. Метцен (Verfahren zur Herstellung von Bauelementen aus Rohtorf. Metzen Otto von) [Gerhard Zdralek]. Пат. ФРГ 951437, 25.10.56

Способ изготовления строительных элементов из сырого торфа отличается тем, что к размельченному сырому торфу добавляется до 5% щел. в-в, повышающих значение pH с 7,6 до 8,4, а также тем, что содержание воды в торфе уменьшается путем прессования до 70—80%, после чего (или до прессования) добавляют и равномерно распределяют перемешиванием до 5% порошкообразных неорганич. заполнителей (напр., каменной муки). Полученная масса прессуется в строительные элементы с сушкой их на воздухе.

Е. Штейн

См. также: Хим.-стойкие изделия из бетона 65220. Коррозия асбоцементных и бетонных труб 65221. Пластификаторы для цветного асфальта 64397

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

64222. Характеристика некоторых режимов работы агрегата разделения воздуха Г-6800. Гельперин И. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, № 5, 329—331

В связи с переводом ряда воздухоразделительных установок Г-6800, производящих чистый азот для нужд пром-сти синтетич. аммиака, на получение более чистого кислорода (98% вместо 92%) с одновременным отбором аргонной фракции производительность установок оказалась ниже проектной. Причиной этого является повышение т-ры жидкости в межтрубном пространстве конденсатора вследствие увеличения в ней содержания кислорода и повышения давления в верхней колонне до 1,7 *ата*, что приводит к уменьшению разности т-р между конденсирующимся азотом и кипящим жидким кислородом и делает недостаточной имеющуюся поверхность конденсатора. Повышение давления в нижней колонне исключается по соображениям механич. прочности.

Ю. Петровский

64223. $i - d$-диаграмма кислорода. Рипс С. М., Ж. техн. физики, 1956, 26, № 12, 2737—2743

Построена диаграмма теплосодержание — влагосодержание для O_2 при давл. 760 *мм* рт. ст. в области т-р от −10° до 220° и влагосодержаний $d = 0 \div 160$ *г* влаги/*кг* сухого O_2. На диаграмму нанесены линии постоянной относительной влажности $\varphi = 1 \div 100\%$. На примере решения задачи о смешении двух масс влажного O_2 различных начальных состояний показано, что при использовании $i - d$-диаграммы для воздуха результаты оказываются ошибочными: расхождение в значение d для O_2 всегда меньше, чем для воздуха; Это объясняется следующими причинами: 1) при одинаковых т-ре, φ и общем давлении паро-газовой смеси значение d для O_2 всегда меньше, чем для воздуха; 2) средняя весовая теплоемкость сухого O_2 меньше, чем для сухого воздуха; 3) теплоемкость водяного пара по новейшим данным принималась равной 0,42 *ккал/кг град.*

Ю. Петровский

64224 П. Удаление кислорода из газов и применение очищенных газов (Removal of oxygen from gases and to the use of gases so treated) [Stamicarbon N. V.]. Англ. пат. 728530, 20.04.55

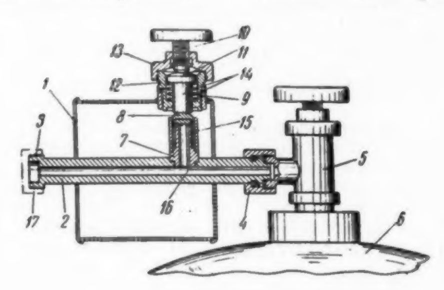
Свободный O_2 удаляют из газа, напр. азота, водорода, аргона и окиси углерода пропусканием газа через измельченный (размер частиц < 5 *мм*) уголь (У) при т-ре не выше 450°, но ниже т-ры размягчения У. Период обработки должен обеспечить полное удаление O_2. Рекомендуются применить антрацит, битуминозный уголь, лигнит с размером частиц 0,1—3 *мм*. Если У не размягчается до 450°, то обработку можно вести при 360—380°; если т-ра размягчения У —320°, то обработку следует вести при 270—290°. Т-ра может быть даже ниже 60°, напр., 45—50°, но активность У при этом снижается. Газ должен содержать $\leqslant 10\%$, лучше $\leqslant 3\%$ O_2; содержание O_2 в очищ. газе $< 0,001\%$. Пример: подогретый N_2, содержащий O_2, пропускают через тощий уголь при 300—350° и затем через силикагель; в процессе очистки могут образоваться CO, CO_2 или пары H_2O; после очистки N_2 можно использовать для синтеза NH_3, для анализов и в качестве инертной среды при полимеризации лактама. Очищ. аргон пригоден для дуговой сварки.

Н. Кельцев

64225 П. Запасной резервуар для сжиженных газов. Каррон (Réservoir relais notamment pour gaz liquéfiés. Carron Louis-Joseph-Alfred). Франц. пат. 1109211, 24.01.56

Патентуется устройство для своевременного предупреждения об израсходовании сжиженного топливного газа (напр., бутана) из стального баллона, которое состоит из герметичного металлич. резервуара *1*, сквозь который проходит трубка *2*; левый конец трубки *2* имеет нарезку *3* для присоединения редуктора, а правый присоединяется накидной гайкой *4* к вентилю *5* баллона *6*, содержащего сжиженный газ. В средней части *2* имеется боковой штуцер *7*, отверстие которого герметически закрывается клапаном *8*, прижимаемым штоком *9*; усилие регулируется нажимным винтом *10*, отделенным от *9* гибкой стальной диафрагмой *11*, зажатой между корпусом *12* и крышкой *13*. При вывинчивании *10* и подъеме *9* (под действием пружины *14*) происходит подъем *8*, чему содействует пружина *15*. В канале *2* проходит изогнутая трубка *16*, выходное отверстие которой также закрывается *8*. При получении полного баллона описанное устройство присоединяется к нему, как это показано на рисунке. На *8*

навинчивается заглушка *17*, после чего открывается *5* и вывинчивается *10*, а баллон переводится в горизонтальное положение: при этом жидкость по каналу в *2* и *7* проникает в *1* через отверстие, открывающееся при подъеме *9*, и заполняет *1*. Затем закрывается *5* и завинчивается *10*, в результате чего жидкость в *1* изолируется и сохраняется в течение всего времени



использования газа из *6*. Для этого с *3* снимается заглушка и на ее место присоединяется редуктор, через который и производится обычным способом отбор газа до полного его исчерпания в *6*. После этого, открывая *8* с помощью *10*, соединяют *1* с каналом в *2* и начинают использовать резервную жидкость из *1*.

Ю. Петровский

См. также: Получение H_2 адсорбц. разделением газов 64406. Получение ацетилена из газовых смесей 64448

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

64226. **Об определении растворенного в воде кислорода индигокарминовым методом. Бабкин Р. Л.,** Электр. станции, 1956, № 2, 61

Уточняется ряд вопросов, касающихся определения O_2 в воде индигокарминовым методом (РЖХим, 1954, 36417), в связи с новыми рекомендациями (РЖХим, 1956, 20131). Э. Мингулина

64227. **Рефрактометрическое определение сухого остатка котловой воды на сахарных заводах. Вавринец** (Kazánvíz szárazanyagának gyors meghatározása cukorlaboratóriumi eszközökkel. Vavrinecz Gábor), Cukoripar, 1955, 8, № 10, 202 (венг.)

64228. **Образование слизи в загрязненной воде. II. Факторы, влияющие на рост слизи. Образование слизи в бытовой сточной воде. III. Природа и состав слизи. Эйкелекян, Кросби** (Slime formation in polluted waters. II. Factors affecting slime growth. Slime formation in sewage. III. Nature and composition of slimes. Heukelekian H., Crosby E. S.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 206—210 (англ.)

II. Слизистую пленку (СП) образуют преимущественно аэробы; поэтому аэробные условия стимулируют быстрое развитие СП. Для роста СП высоких конц-ий органич. в-в не требуется. Пептон и глюкоза ускоряют рост СП. В начальный период скорость роста СП на шероховатой поверхности (бетон) бо́льшая, чем на гладкой (стекло). При обрастании поверхности скорости роста СП выравниваются. В начальный период малая скорость протекания воды ($\sim$12 *см/сек*) вызывает более быстрый рост СП, чем большая. В последующий период более быстрое течение обусловливает более интенсивный рост СП. Наблюдается цикличность в изменении скорости роста СП во времени: в начале малая, затем резко возрастающая, снова малая и т. д.

III. Окраска СП, образующейся в СВ, зависит от конц-ии растворенного O_2; коричневая — при высокой и серая или черная — при малой конц-ии O_2. Состав СП (в %): влага 95,4; зола 29,3 (на сухое в-во), азот общий 1; аммоний 0,5. Наряду с микроорганизмами СП содержит значительное кол-во минер. примесей. В первые 1—3 дня микрофауну СП составляют свободно плавающие жгутиковые и ресничные. Ко времени максим. накопления СП (10—14 дней) в ней преобладают: в анаэробных условиях — свободно плавающие жгутиковые, реже — ресничные и амебы; в аэробных условиях *Vaticella, Carchesium*, свободно плавающие ресничные и жгутиковые. Бактериальная флора 1-го периода представлена короткими и длинными палочками и крупными клетками типа кокков, затем появляются *Beggiatoa* и *Thiothrix;* вполне сформировавшаяся СП изобилует грамположительными кокками. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 72594. Н. Ваксберг

64229. **Проблемы загрязнения рек в индустриальных районах. Клейн** (The problems of river pollution in industrial areas. Klein L.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1956, 76, № 7, 348—357. Discuss., 363—367; Water and Water Engng, 1956, 60, № 724, 244—247 (англ.)

В ряде районов Англии загрязнение рек СВ в послевоенные годы значительно увеличилось. Очистные сооружения (ОС) перегружены вследствие роста населения и развития пром-сти, их расширение затрудняется недостатком средств. Выпуск промышленных СВ в городскую канализацию имеет ряд преимуществ перед отдельной очисткой, но часто не осуществляется ввиду малой емкости коллекторов и ОС. Дополнительными источниками загрязнения служат многочисленные скрытые выпуски СВ, дренирующие воды с площадок высушивания ила ОС и свалок. М. Губарь

64230. **Биологическая оценка загрязнения водотоков города Бирмингама. Хокс** (The biological assessment of pollution in Birmingam streams. Hawkes H. A.), J. Instn. Municip. Engrs, 1956, 82, № 11, 425—436 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 42021. М. Губарь

64231. **Учет природных грубодисперсных примесей при определении допустимого загрязнения водотоков. Хок, Бреймер** (Natural sediment as a factor in stream pollution control. Hoak Richard D., Bramer Henry C.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 3, 311—322 (англ.)

На основе статистич. анализа данных о конц-ии природных грубодисперсных примесей (ГДП) в реках Делавэр и Огайо установлено, что вынос их (*кг/сутки*) L является функцией дебита реки (*м³/сек*) D. $L_{ср}$ может быть вычислено по эмперич. ур-нию, пригодному для условий, близких к наблюдающимся в указанных реках: $L = 8{,}17 \times 10^{-7} \times F^{1{,}656}$, где $F = D_{ср} \times D_{макс 5\%} / D_{мин\,5\%}$. Определение средней конц-ии ГДП в водотоке производится на основе вычисления корреляции между L и D. При расчете отстойников для СВ необходимо учитывать уже существующую конц-ию ГДП в водотоке. М. Губарь

64232. **Распределение водорослей в малых водоемах, различных по химическому составу. II. Периодичность развития водорослей. Рао** (On the distribution of algae in a group six small ponds. II. Algal periodicity. Rao C. B.), J. Ecol., 1955, 43, № 1, 291—308 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 59036.

64233. **Питьевая вода, сточные воды и твердые отбросы как санитарно-гигиеническая проблема. Лояндер** (Juomavesi, likavesi ja jätteet hygieenisepi-

demiologisena kysymyksenä. Lojander W.), Suomen, Lääkärilehti, 1955, 10, № 7, 505—517 (финск.)

64234. Современные представления о факторах, влияющих на токсичность воды. Инголс (Evaluation of toxicity. Ingols Robert S.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 1, 26—33 (англ.)

64235. Моделирование пластинчатых отстойников и их испытание. Салаи (Lemezes ülepítőmedencék hidraulikai kérdései és kismintavirzsgálata. Szalay Miklós), Hidrol. közl., 1956, 36, № 2, 142—148 (венг.; рез. русск., нем.)

Проведено теоретич. исследование гидравлич. условий работы пластинчатых отстойников (ПО), в которых пространство для отстаивания разделено многочисленными перегородками, установленными параллельно направлению отстаиваемой жидкости. Рассмотрены вопросы моделирования ПО и исследовано влияние различных типов распределительных устройств на работу ПО. М. Лапшин

64236. Современные воззрения на процессы хлорирования воды. Лапуччи (Moderne vedute sulla clorazione delle acque. Lapucci P.), Ingegneria sanit., 1956, 4, № 1, 17—25 (итал.)

Рассмотрен химизм процессов, протекающих при хлорировании воды газообразным Cl_2 и ClO_2 и при хлораминировании. Приведены данные о бактерицидных свойствах указанных реагентов. М. Лапшин

64237. Проблема фторидирования питьевых вод. Велгартицкий (Otázka obsahu fluoru v pitných vodách. Velharticky Jar.), Voda, 1956, 35, № 2, 54—55 (чешск.)

64238. Емкость поглощения и остаточная концентрация ионов в фильтрате ионитных фильтров. Миндик (Capacity and leakage of ion exchange columns. Mindick Morris), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 1, 96—101 (англ.)

Описан метод определения рабочей емкости поглощения Q ионитов и остаточной конц-ии (ОК) ионов в фильтрате при работе на исходной воде данного состава и при данном расходе регенерирующего р-ра. Q рассчитывается из экспериментально определяемого суммарного кол-ва ионов $A, B, \ldots$ поглощенных ионитом к моменту проскока $Q_S = (q_S)_A + (q_S)_B + \cdots$ и кол-ва ионов $A, B, \ldots$, удаляемых при регенерации $(q_A, q_B \ldots)$ $Q = Q_S : (r_A / x_A + r_B / x_B + \ldots)$, где $r_A = q_A : Q$; $r_B = q_B : Q \ldots$ и $x_A = q_A : (q_S)_A$; $x_B = q_B : (q_S)_B \ldots$ ОК ионов $A, B, \ldots$ в фильтрате $(C_A, C_B \ldots)$ определяется константой равновесия ионного обмена K. Для одновалентных ионов $C_A = C_C x_{RA} : KC_{RC}$, где C — ион регенерирующего р-ра, x_{RA} и x_{RC} — конц-ия ионов A и C в нижнем слое ионита. Для 2-валентного иона A $C_A = C_C^2 x_{RA} : K^1 x_{RC}^2$. При адсорбции слабой одноосновной к-ты HAn сильно основным анионитом, регенерируемым OH-ионами, остаточная конц-ия к-ты в фильтрате рассчитывается по ур-нию $C_{HAn} = [C_{OH^-} + K_{гидр}] x_{RAn} : : K x_{ROH}$. Если после регенерации конц-ия A и C одинакова во всем слое ионита, значения x_{RA} и x_{RC} могут быть заменены значениями, полученными из кривых регенерации. Описанный метод может быть применен для определения основных параметров ионитного фильтра. О. Альтшуллер

64239. Современные методы обессоливания воды. Янссен (De moderne ontwikkeling van de demineralisatie. Janssen C.), Electro-techniek, 1956, 34, № 6, 119—121 (гол.)

Краткий обзор. М. Л.

64240. Опыты обессоливания воды в Венгрии. Амбруш (Vollentsalzungsversuche in Ungarn. Ambrus G.), Energietechnik, 1956, 6, № 1, 10—17 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 31749.

64241. Дегазация воды, идущей для питания паровых котлов. Хук (Het ontgassen van voedingswater voor stoomketels. Hoek J. K. F. v. d.), Polytechn. tijdschr., 1956, A11, № 19-20, 412—415 (голл.)

Основные положения. М. Л.

64242. Обезмасливание конденсата отработанного пара. Байор (Fáradtgőzök és kondenzvizek olajtalanítása. Bajor Gyula), Cukoripar, 1955, 8, № 8, 159—161 (венг.)

Описано применение фильтров из активного угля. М. Л.

64243. Подготовка воды для питания паровых котлов. Пайор (A kazánüzemek tápvizének előkészítése. Pajor Sándor), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, szeptember-október, 17—25 (венг.)

Элементарный обзор. М. Лапшин

64244. Регулирование pH производственных вод. Умэдзава (浮選用水の pH 制御○梅澤茂),計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 6, 310—315 (японск.; рез. англ.)

Для флотации комплексных пиритных руд в Огойя (Япония) применяется грунтовая вода (pH 2,8—3,3), требующая подщелачивания. Применение непрерывного контроля pH с использованием стеклянного электрода и автоматизации управления подачей известкового молока позволили поддерживать требуемое значение pH в производственной воде, в результате чего добыча Cu, Zn и пирита повысилась соответственно на 2; 55 и 25%. Н. Ваксберг

64245. Методы очистки сточных вод. Хюэмяки (Jäteveden puhdistusmenetelmät. Hyömäki P.), Tekn. aikakauslehti, 1955, 45, № 18, 401—404 (финск.; рез. англ.)

Обзор. М. Л.

64246. Общественное здравоохранение и канализация. Томсон (Public health and drainage. Thomson J. M.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 2, 139—142. Discuss. 142 (англ.)

Критический очерк по вопросу удаления поверхностных вод. Отдается предпочтение раздельной системе канализации. М. Губарь

64247. Определение относительной стабильности сточных вод. Мортимер, Меррей (The relative stability test for effluents. Mortimer J. G., Murray K. A.), S. Afric. J. Sci., 1956, 52, № 11, 262—266 (англ.)

В пробах бытовых СВ на разных стадиях очистки определялась стабильность по метиленовому синему (I) в течение 1—300 час. инкубации при 30°. В параллельных пробах определялась конц-ия O_2, NO_2^- и NO_3^-. Восстановление I не всегда совпадало с началом загнивания СВ, но наблюдалось обычно после потребления O_2 и NO_3^- в присутствии NO_2^-. Снижение конц-ии O_2 в период инкубации представляет S-образную кривую, что свидетельствует о несоответствии процесса БПК ур-нию мономолекулярной р-ции. М. Губарь

64248. Механизм абсорбции кислорода в аэротенках со спиральным течением жидкости. II. Экспериментальная часть. III. Приложение формул. Кинг (Mechanics of oxygen absorption in spiral flow aeration tanks. II. Experimental work. III. Application of formulas. King Henry R.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 9, 1007—1026; № 10, 1123—1129 (англ.)

II. Для проверки выведенных автором ф-л проведены опыты по аэрированию обескислороженной воды, р-ра Na_2SO_3 и активного ила. Высота слоя жидкости была 250, 500 и 900 *мм*. Воздух вводился при помощи фильтросов (площадь 2,5—10% от площади аэро-

тенка). Т-ра 8,6 и 21,1°. Полученные опытные данные хорошо согласовались с теоретически рассчитанными. Ю. Петровский

III. Приведены примеры применения выведенных ф-л для расчета наиболее выгодной глубины аэротенка и нагрузки на аэротенк. Возможность применения ф-л для расчета других параметров, в частности потребных кол-в воздуха, нуждается в эксперим. определении дополнительных коэф. Часть I см. РЖХим, 1957, 27865. Л. Милованов

64249. **Использование сточных вод для орошения. Скульте** (Irrigation with sewage effluents. Skulte Bernard P.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 1, 36—43 (англ.)

Обзор современного состояния. М. Л.

64250. **Роль фотосинтеза в обработке сточных вод. Осуолд, Готас** (Photosynthesis in sewage treatment. Oswald William J., Gotaas Harold B.), Water and Sanit. Engr, 1955, 5, № 5, 199—205; № 6, 241—245; discuss. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1955, 81, № 822, 7—10 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 12768.

64251. **Влияние периодичности орошения на количество пленки и число насекомых в двухступенчатых биофильтрах с перемежающимся фильтрованием. Хокс** (The effect of periodicity of dosing on the amount of film and numbers of insects and worms in alternating double filters at Minworth, Birmingham. Hawkes H. A.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 48—50. Discuss. 50—58 (англ.)

Опыты проводились на двух парах биофильтров (Б) при среднесуточной нагрузке каждого Б 0,79 *м³* СВ на 1 *м³*. Орошение проводилось с помощью фидеров с периодом вращения для первой пары Б 1—5 мин., для второй 42—55 мин. Установлено, что увеличение периода между орошением оказывает благоприятное влияние на работу Б. Кол-во пленки в верхних слоях Б уменьшается, что объясняется ее отмиранием и смыванием в результате увеличения интенсивности подачи СВ. Уменьшение кол-ва пленки сильно тормозит развитие мух. С. Конобеев

64252. **Эксплуатация биофильтров. Петру** (Funkce a provoz biologických filtrů. Petrů A.), Voda, 1956, 35, № 2, 61—63 (чешск.)

64253. **Исследование абсорбции кислорода при механическом диспергировании воздуха. Калинский** (Oxygen absorption studies using mechanical air dispersers. Kalinske A. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 5, 572—586 (англ.)

Опыты проводились на установке, состоящей из цилиндра, в котором под уровнем жидкости на вертикальном валу укреплен импеллер (И), вращаемый мотором. По периферии И имеет 12—24 лопатки. Воздух поступает в И аксиально и выходит из него между лопатками в виде мельчайших пузырьков. Для 21° установлена следующая зависимость эффекта абсорбции O_2 E (%) от тангенциальной скорости И V (*м/сек*), расхода воздуха Q_A (*м³/сек*) и площади обода И A (*м²*):

$$E = 4{,}68 \cdot 10^{-3} V^{3/2} : (Q_A : A)^{1/2}.$$

М. Лапшин

64254. **Новое сооружение для очистки активным илом. Калинский, Буш** (New equipment for the activated sludge process. Kalinske A. A., Busch A. W.), Water and Sewage Works, 1956, 103, № 7, 324—329 (англ.)

Описана опытная установка новой конструкции — Аэроакселейтор (А), представляющая собой вертикальный отстойник, центральная часть объема которого при помощи колпака (не доходящего до дна) выделена под зону аэрирования (ЗА). СВ после часового отстаивания впускаются в центре дна ЗА, куда подается и воздух. Смешение воздуха с СВ и активным илом (АИ) осуществляется лопастным смесителем-аэратором. Аэрированная смесь поднимается вверх, переливается через борт колпака и поступает во внешнюю, отстойную часть А. Оседающий АИ по зазору между колпаком и дном А проходит в ЗА. Избыточный АИ удаляется гидростатически. Опытный А имел диам. 2 *м*, высоту 2,8 *м*, общий объем 8 *м³*, объем ЗА 2,8 *м³*. Время пребывания СВ в А составляло 2,5 час. (из них в ЗА 0,85 часа). Максим. достигнутая нагрузка по $БПК_5$ 6,4 *кг* на 1 *м³* ЗА в сутки. Эффект очистки 92%. Расход воздуха 20 *м³* на 1 *кг* снижения $БПК_5$. Средний иловой индекс 130. Исследования проводились с бытовыми и промышленными СВ. При очистке фенольных СВ конц-ия фенола снижалась с 560 до 0,22 *мг/л*, ХПК с 1815 до 110 *мг/л*. В. Разнощик

64255. **Аэрационные насадки для сооружений очистки сточных вод. Слоучка** (Vývoj provzdušovacích trysek pro provzdušování odpadních vod. Sloučka J.), Voda, 1956, 35, № 2, 56—59 (чешск.)

64256. **Схема станции очистки сточных вод в округе Фэрфакс, штат Виргиния. Роуан** (Flow diagram series. Sedimentation — sludge activation plant at Fairfax county, Va. Rowan P. P.), Wastes Engng, 1956, 27, № 4, 174—176 (англ.)

Станция мощностью ~ 30 000 *м³* в сутки работает на неполную очистку (снижение БПК на 60%). На станции имеются горизонтальные отстойники (время отстаивания 0,5 час.), аэротенки (время пребывания 1 час) с качающимися диффузорами, вторичные горизонтальные отстойники (время отстаивания 2 часа). Все сооружения конструктивно составляют одно целое, что дало экономию строительной стоимости. Перед выпуском в водоем производится хлорирование. Сброженный осадок подсушивается на вакуум-фильтрах до 72% влажности и поступает в термосушилку. Управление станции автоматизировано. В. Разнощик

64257. **Опытные лабораторные установки для биохимической очистки с непрерывной подачей сточных вод. I. Аэротенки. Хатфилд, Стронг** (Small-scale laboratory units for continuously-fed biological treatment experiments. I. Aeration units for activated sludge. Hatfield Richard, Strong E. R.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, 26, № 10, 1255—1258 (англ.)

Описана модель лабор. аэротенка емк. 2 *л*, результаты работы которого весьма близки к результатам работы аэротенка полупроизводственного типа (снижение БПК при очистке СВ нефтехим., пищевой и бумажной пром-сти, а также бытовых СВ соответственно на 99,2—99,5% и 98,4—98,7%). С. Конобеев

64258. **Реконструкция небольшой станции очистки бытовых сточных вод с целью обработки сточных вод молочного и консервного заводов. Клинтон** (Small sewage treatment plant. Clinton M. O.), Civil Engng, 1956, 26, № 4, 54—56 (англ.)

Описана работа реконструированной станции очистки СВ г. Сеймура, принимающей СВ города с населением 1650 человек, СВ молочного з-да с людским эквивалентом (ЛЭ) 4750 и СВ консервного з-да (КЗ) с ЛЭ 20 300; работа КЗ имеет сезонный характер. В состав сооружений станции входят: преаэратор с механич. аэратором (60 мин.); решетки с ручным съемом и дробилка для отбросов; 2 первичных отстойника (65 мин.); 4 аэротенка, из которых 2 оборудованы ударными аэраторами с диффузорами (6—7 час.); 2 вторичных отстойника (92 мин.); метантенк. Работа станции показала хорошие результаты. В период максим. поступления промышленных СВ снижение БПК составляло 90—98%. Во время приема СВ от КЗ станция работала на полную мощность. В остальное время мощность воздуходувок использовалась на 36%, преаэратор был в работе 40% по времени. При очистке СВ от КЗ в СВ

и циркулирующий активный ил подавался $Al_2(SO_4)_3$. Осадок из метантенка периодически перекачивался в цистерны и вывозился на с.-х. участки. О. Болотина

64259. **Обезвреживание радиоактивных отходов реакторов путем сброса в океан. Ренн** (Ultimate disposal of radioactive reactor wastes in the oceans. Renn Charles E.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 5, 535—537 (англ.)

Излагаются результаты работы спец. комиссии по исследованию возможностей обезвреживания высокоактивных отходов ядерных реакторов. В настоящее время проблема технически еще не может быть рационально разрешена. О. Мартынова

64260. **Автоматический контроль за работой сооружений станции очистки сточных вод металлообрабатывающего предприятия. Мадден** (A graphic-panel centralized-control waste-treatment plant. Madden John), Instruments and Automat., 1955, **28**, № 1, 102—105 (англ.)

На станцию поступает ежесуточно 800 $м^3$ щел. СВ, 160 $м^3$ кислых СВ и 100 $м^3$ СВ, содержащих CN^- с примесью Ag^+. Работа станции полностью автоматизирована, включая контроль: уровня СВ в сборных резервуарах, работы насосов для подачи СВ, регулирования pH, дозирования реагентов, наполнения и опорожнения реакторов для окисления CN-содержащих СВ, работы уплотнителя осадков и др. Станцию обслуживают 1 оператор и 1 механик. С. Конобеев

64261. **Применение флотации для предварительной очистки сточных вод машиностроительного завода. Остерман** (Chrysler plant pretreats oily wastes by flotation. Osterman Joseph), Wastes Engng, 1955, **26**, № 2, 69—70 (англ.)

64262. **Применение ионитов для очистки сточных вод. Армандола** (Descrizione dei risultati ottenuti nel trattamento delle acque di rifiuto industriale con resine scambiatrici di ioni. Armandola Paolo), Chimica, 1955, **31**, № 10, 383—384 (итал.)

Приведена краткая характеристика различных марок ионитов (сильно- и слабокислотных катионитов и сильно- и слабоосновных анионитов), которые могут применяться для удаления солей Ni и Cr из промышленных СВ. М. Лапшин

64263. **Очистка газогенераторных вод на шлаковых отвалах. Драбек** (Účinnost škvárového tělesa. Drábek B.), Paliva, 1956, **36**, № 2, 60—62 (чешск.)

Результаты опубликованных ранее лабор. опытов (РЖХим, 1956, 65929) были проверены в производственном масштабе (длительность работы 15 месяцев). Газогенераторные СВ с конц-ией одноатомных фенолов 843—951 *мг/л* и двуатомных 353—392 *мг/л* подавались в кол-ве 2 $м^3$/*сутки* на шлаковую горку (объем 120 $м^3$; высота 3 *м*). В первые 6 месяцев фенолы в профильтрованной воде отсутствовали (колориметрич. определение), в остальное время конц-ия их колебалась в пределах 11,7—172 *мг/л* без закономерного возрастания. Кол-во фенолов, адсорбированных за время опыта, составило 8,75 *кг/м³* или 14 *кг* на 1 *т* шлака. М. Лапшин

64264. **Очистка фенольных стоков газогенераторных станций. Делягин Н. Н.**, Газ. пром-сть, 1956, № 7, 15—18

См. РЖХим, 1957, 20297.

64265. **Обработка сточных вод от процессов карбонизации. Барритт, Каннингуэрт, Форлин** (A process for the treatment of effluents from carbonisation plants. Barritt R. J., Cunningworth D. E., Forlin E. R.), J. Instn Sanit. Engrs, 1955, **54**, № 3, 169—201; Gas World, 1955, **141**, № 3672, Suppl., 6—12, 14—15 (англ.)

64266. **Сточные воды бумажных и картонных фабрик, деревообрабатывающих и древесномассных заводов. Вульч** (Abwässer der Holzverarbeitung, der Papier- und Pappenfabriken und der Holzschleifereien. Wultsch Ferdinand), Österr. Papier-Ztg., 1955, **61**, № 8, 11, 13, 15 (нем.)

При оборотном использовании СВ обрабатываются на уплотнителях типа червячных прессов или в силокамерах (Siloanlage) системы Гильга. Фильтрование СВ через сита, войлок или слой бумажного волокна позволяет улавливать наиболее тонкие взвешенные примеси (ВП), снижая их конц-ию до 5—15 *мг/л*. Высокий эффект снижения конц-ии ВП (84—99,6%) достигается при флотации СВ воздухом. При произ-ве цветной бумаги путем полного использования красителей конц-ия их в СВ может быть снижена до долей *мг/л*, что значительно ниже токсичных конц-ий (5—8 *мг/л*). Конц-ия смоляных к-т в СВ обычно < 1 *мг/л* (токсичные конц-ии 5 *мг/л*). Обследования водоемов в районе расположения бумажных ф-к свидетельствуют об их хорошем состоянии. Начало см. РЖХим, 1957, 16535. С. Конобеев

64267. **Химическая и биохимическая очистка сточных вод. Фарбер, Робертсон** (Chemical and biochemical effluent purification. Farber Eduard, Robertson Donald V.), Tappi, 1955, **38**, № 12, 750—753 (англ.)

С целью повышения эффекта очистки СВ целлюлозно-бумажной пром-сти рекомендуется ряд методов удаления лигнина (I): выпаривание СВ на установках для обессоливания морской воды; взаимное осаждение СВ, содержащих I и протеины; осаждение I при нагревании СВ до 170—200° под давлением; биохим. очистка СВ с использованием микроорганизмов, разлагающих I. М. Губарь

64268. **Очистка сточных вод отстаиванием. Вильфингер** (Abwasserreinigung nach dem Sedimentationsverfahren. Wilfinger H.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 9, 337—338 (нем.)

Процесс рассматривается применительно к СВ бумажных ф-к. При одной и той же гидравлич. нагрузке эффект отстаивания СВ, не содержащих древесных отходов, возрастает с повышением общей конц-ии примесей до 3,5 *г/л*. Для СВ, содержащих древесные отходы, оптимальный эффект достигается при общей конц-ии примесей 0,5—1,5 *г/л*. С. Конобеев

64269. **Очистка сточных вод боен и молочных заводов. Чисар** (A vágóhídi és tejüzemi szennyvíz kezelése. Csiszár Vilmos), Magyar állatorv. lapja, 1955, június, 42—56, (венг.)

Состав СВ и обзор методов очистки. М. Л.

64270. **Автоматизированная установка для очистки сточных вод мясоконсервного завода. Андерсон** (Packing wastes treated automatically. Anderson Edward G.), Public Works, 1955, **86**, № 11, 103, 134 (англ.)

64271. **Очистка и использование сточных вод боен и предприятий мясной промышленности в рыбных прудах. Пытлик, Душек** (Čištění a využitkování odpadních vod jatek a závodů masného průmyslu v asimilačních rybnících. Pytlík R., Dušek K.), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Řada — Živoč. výroba, 1956, **29**, № 4, 239—254 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Установлена возможность очистки СВ в рыбных прудах. Потребная площадь прудов глубиной 1 *м* на каждые 10 голов скота: для СВ боен 1,4 *га*; для СВ мясокомбинатов 2 *га*. При предварительном удалении грубодисперсных примесей площадь пруда уменьшается вдвое. В результате очистки окисляемость СВ снижается на 90,6%, $БПК_5$ на 98,7%, сухой остаток на 87,1%, потеря при прокаливании на 87,1%. Пруды устраиваются с боковой канавой. Перед замерзанием пруды известкуют из расчета 20 *ц* CaO на 1 *га* площади пруда. С. Яворовская

64272. **Очистка сточных вод жировой и мыловаренной промышленности. Яник, Тобек** (Čištění odpadních vod z tukových závodů a mydláren. Janík J., Tobek F.), Voda, 1956, **35**, № 4, 113—116 (чешск.)

Средний состав СВ: в-ва, экстрагируемые эфиром (ВЭЭ) 94,6 *мг/л*; окисляемость 341 *мг/л* O_2; Fe 1,5 *мг/л*; pH 2,6—10,4. При механич. очистке конц-ия жиров (Ж) снижается с 124 до 66,3 *мг/л*. При продувке воздухом и хлорировании конц-ия ВЭЭ снижается до ~ 50 *мг/л*. Коагулирование $FeSO_4Cl$ (100—200 *мг/л*) и CaO (100—125 *мг/л*) снижает конц-ию Ж на 76,5%; $FeSO_4$ (50—150 *мг/л*) и CaO (50—125 *мг/л*) на 77,5%; $Al_2(SO_4)_3$ (100 *мг/л*) и CaO (50—100 *мг/л*) на 74%. Содержание микробов уменьшается в 50—150 раз. Число *Coli aerogenes* снизилось с 18—20 млн. до 500—1000 в 1 *л*. Осадок после отстаивания в среднем содержит 8,48% Ж; 0,25% органич. N; 13,45% R_2O_3; 44,10% CaO; 2,04% MgO; 0,9% SO_3; потеря при прокаливании 38,6%; нерастворимые в HCl в-ва 2,56%. Использование осадка в хозяйстве и пром-сти не представляется возможным. С. Яворовская

64273. **Проверка нового способа обработки сточных вод сыроваренных производств. Шулц** (Experiences with a new type of dairy waste treatment. Schulze K. L.), South. Dairy Prod. J., 1955, August, 28—29, 94—96 (англ.)

Опыты проводились на установке, состоящей из 2 последовательно работающих аэротенков-кавитаторов емк. по 12 $м^3$ и вертикального отстойника емк. 4,4 $м^3$. Расход СВ 29—48 $м^3$/*сутки*. БПК поступающих СВ 840—2370 *мг/л*; очищ. СВ 12—129 *мг/л*; процент снижения БПК 93,6—99,2. Время пребывания СВ в аэротенке 12—20 час. Кол-во воздуха, поступающее в аэротенк, зависит от скорости вращения ротора кавитатора. Расход энергии при средней суточной нагрузке по БПК 54,5 *кг* составляет 8,1 *квт/сутки*. Очистка СВ проходила вполне удовлетворительно. С. Конобеев

64274. **Состав и способы очистки сточных вод картофелеперерабатывающей промышленности. Мальхер** (Kvalita a zneškodňování odpadních vod bramborářského průmyslu. Malcher J.), Voda, 1956, **35**, № 1, 17—21 (чешск.)

64275. **Доочистка сточных вод кожевенной промышленности. Кубелка, Галамек** (Dočišťování odpadních vod koželužských. Kubelka Vaclav, Halámek Cyril), Kožařství, 1956, **6**, № 5, 93—96 (чешск.)

СВ кожевенной пром-сти после отстаивания содержат до 200 *мг/л* органич. примесей. При последующем коагулировании их $Al_2(SO_4)_3$ дозами 100—200 *мг/л* окисляемость снижается на 69%, $FeSO_4$ (100 *мг/л*) на 50%. Электрокоагуляция с применением растворимых Al-электродов дает меньший эффект по сравнению с $Al_2(SO_4)_3$. В осадке, получаемом в результате очистки СВ, образующихся при переработке 1 *кг* сырья, содержится 130 *г* сухого в-ва, 20—30% которого составляет CaO, Al_2O_3 и Cr_2O_3 и ~ 0,5% P_2O_5. Регенерация отходов, содержащихся в СВ, экономически невыгодна. С. Яворовская

64276. **Удаление окраски сточных вод от производства тринитротолуола. Эдуардс, Инграм** (The removal of color from TNT waste. Edwards Gail P., Ingram William T.), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1955, **81**, № 645, 9 pp. (англ.)

СВ от очистки тринитротолуола окрашены в красновато-коричневый цвет, имеют pH ~ 8,1 и содержат 7—10% растворенных примесей, главным образом минер. солей. Для удаления окраски СВ рекомендуется разбавить 2—3 ч. воды и пропускать через колонку, заполненную кольцами Рашига, в которую снизу подается Cl_2. При расходе Cl_2 9000 *мг/л* окраска снижается на 90%. Нейтр-ция образующегося HCl осуществляется введением избытка Cl_2 и смешением обработанных СВ с частью исходных. М. Гольдберг

64277. **Обработка сточных вод от производства элементарного фосфора. Хортон, Малли, Бейс** (Processing of phosphorus furnace wastes. Horton John P., Malley J. Douglas, Bays Harold C.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 1, 70—77 (англ.)

СВ выходят с т-рой 49—65° и характеризуются следующими показателями (*мг/л*): грубодисперсные примеси 1000—5000 (из них элементарный P 400—2500); F− 500—2000; SiO_2 300—700; P_2O_5 600—900; восстановители (P_2O) в пересчете на J_2 40—50; pH 1,5—2,0. Колл. частицы несут положительный заряд. На основании лабор. исследований была сооружена опытная установка, где осуществлялась коагуляция СВ протеином (50 *мг/л*) с добавкой 2000 *мг/л* глины. Образующийся коагулят подвергался уплотнению. Мутность фильтрата уменьшалась с понижением pH и составляла 40—250 *мг/л*. Коагуляция обычно применяемыми коагуляторами ($Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ и др.) не дает никакого эффекта. М. Лапшин

64278. **Проектирование вакуум-фильтров применительно к различным типам осадков. Шепман** (Designing vacuum filter systems to fit the type of sludge. Schepman Berne A.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 4, 162—165 (англ.)

Проведено сравнительное изучение вакуум-фильтрования 6 типов осадков 14 станций очистки СВ. Время оборота барабана 3 мин. Установлена близкая к линейной зависимость между исходной и конечной влажностью осадка каждого типа. Приведены данные о расходе CaO и $FeCl_3$ и о нагрузке по сухому в-ву. При проектировании предлагается считать оптимальными нагрузки: 1) для осадка первичных отстойников 32 *кг/час* $м^2$; 2) то же — сброженного 32—37 *кг/час* $м^2$; 3) для осадков, подвергнутых отмучиванию, 14—32 *кг/час* $м^2$; 4) для активного ила (сырого и сброженного) 12—16 *кг/час* $м^2$. В. Разнощик

64279. **Ускорение пуска метантенка путем введения созревшего осадка при аналитическом контроле за концентрацией летучих кислот и щелочностью. Кристофано** (Seeding and control of volatile acids and alkalinities. Cristofano S. M.), Wastes Engng, 1955, **26**, № 3, 117—119, 140 (англ.)

64280 П. **Аппаратура для приготовления водных растворов реагентов и их дозирования. Тепас, Смит** (Mejoras en o relacionadas con alimentadores quimicos. Tepas Joseph J. Jr, Smith Gerard C.), [Mathieson Chemical Corp.] Мекс. пат. 55048, 3.01.55

Для приготовления р-ра гипохлорита предлагается вертикальная цилиндрич. камера, в которую загружается сухой гипохлорит. При пропуске воды через эту камеру получается р-р гипохлорита с постоянной конц-ией. М. Лапшин

См. также: Анализ: Ca^{2+} 63752, 63753; Mg^{2+} 63774, 63775; Mn^{2+} 63791; SO_4^{2-} 63795; Cl^- 63796, 63797. Св-ва примесей: актиномицины 63655; кривые нейтрализации коллоидных к-т 63250; осаждение $Al(OH)_3$ 63059; растворимость $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4)_2$ 63061; строение золей $Al(OH)_3$ 63241. Иониты: аномальные р-ции 63227; термодинамика обмена 63228; адсорбция ионов почвой 63233, 63234; приготовление мембран 63235; селективная проницаемость мембран 63236, 63238; синтез катионитов 64829; анионитов 64830. Утилизация и удаление отходов: СВ гидрометаллургии 63930; СВ углеобогатительных ф-к 63933. Водоемы и водотоки: устойчивость пересыщенных р-ров в системе $CaCO_3 - H_2O - CO_2$ 63363. Подготовка воды для

пром. надобностей: СВ от обогащения угля 64290. Понижение щелочности воды действием SO_2 65025.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

64281. **Деятельность британской исследовательской ассоциации по использованию угля. Драйден** (The work of the British Coal Utilisation Research Association. Dryden I. G. C.), Trans. Instn Mining Engrs, 1955, **114**, № 9, 794—813 (англ.)

Ассоциация имеет 9 отделов. Основная тематика: изучение петрографич. состава угля на основании его отражательной способности, исследования по систематизации углей, выявление колл. и хим. структуры витрена, разработка метода определения минер. примесей в углях и текущие анализы угольных проб. Большое внимание уделяется вопросам сжигания топлива, особенно высокозольной угольной мелочи, измерению запыленности дымовых газов, борьбе с отложениями золы на стенках труб и с их коррозией, измельчению угля для пылевидного сжигания. Ведутся работы по уменьшению кол-ва дыма при сжигании угля в каминах, разрабатываются вопросы теплоцентралей и центральных котельных. Приведены краткие результаты исследований по отдельным вопросам. У. Андрес

64282. **Некоторые данные исследования восстановительных материалов (уголь и кокс). Кристиансен** (Noen synspunkter ved prøvetaking med spesielt henblikk på redukjonsmaterialer (kull og koks). Christiansen F. L.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1955, **15**, № 5, 78—84 (норв.)

64283. **Об измерении окислительно-восстановительного потенциалов бурых углей, торфов и сапропелей. Якоб** (Über Redoxpotentialmessungen an Weichbraunkohlen, Torfen und Gyttjen. Jacob Helmut), Bergakademie, 1955, **7**, № 10, 468—479 (нем.)

В целях изучения среды в условиях образования топлив на спец. приборе с платиново-каломельными электродами определены окислительно-восстановительные потенциалы r бурых углей, торфов и сапропелей. Значения $r_н$ выражены по шкале 0—42,5, в которой 0 соответствует водородному электроду, а 42,5 — кислородному. Продолжительность измерения 3—4 недели. Даны диаграммы изменения $r_н$ по времени. Найдены значения $r_н$ для образцов бурых углей 2,5—2,9; низинного торфа 8,7; верхового 10,5; глинистого сапропеля 10,1; окисленного бурого угля 23,3. Приведены данные о влиянии на величину $r_н$ зольности, т-ры и величины pH. А. Мосин

64284. **Пластометрические показатели некоторых сортов углей балканского каменноугольного бассейна. Ангелова** (Пластометрични показатели на някои въглища от Балканския бассейн. Ангелова Г.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1956, **4**, 261—276 (болг.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты определения спекаемости (по методу Сапожникова) углей эксплуатируемых шахт балканского бассейна. На основе этого параметра и выхода летучих в-в сделан опыт технологич. классификации изученных углей, устанавливающей пригодность их для коксования. К. З.

64285. **Низкотемпературная сухая перегонка искусственного угля. Фунасака, Йококава, Фукусима, Кавагути** (人造石炭の低温乾留. 舟阪渡, 横川親雄, 福島亮吉, 川口武夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 32—33 (японск.)

Искусственные угли, получаемые из целлюлозы или лигнина обработкой в автоклаве в присутствии щелочи, подвергали коксованию в электропечи при т-ре до 1000°, с фиксацией потери в весе в процессе коксования. Такие же образцы были ококсованы в реторте Фишера при т-ре до 520° и полученные смолы анализировали. Содержание в них кислых масел составило 4—8 и 3—4% соответственно — для углей из целлюлозы и лигнина. Это подтверждает теорию автора о происхождении углей из целлюлозы, так как каменные угли в аналогичных условиях дают ~ 2—17% кислых масел. А. Нагаткина

64286. **Химические исследования битуминозных сланцев польских месторождений. Тертиль** (Badania chemiczne złóz łupków bitumicznych przywęglowych. Tertil S.), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 2, Biul. Inst. chem. przeróbki węgla, 6—7 (польск.)

Предложена классификация битуминозных сланцев месторождений ПНР по выходам полукоксовых смол, их вязкости и соотношениям С : Н. К. З.

64287. **Качественные показатели битуминозного торфа, добытого фрезерным способом. Костюк Н. С., Бузук А. А.,** Весці АН БССР, Сер. фіз.-тэхн. н., 1956, № 3, 147—149

С целью проверки возможности экстракции битума (торфяного воска) из фрезерного торфа на торфяной опытной станции «Дукора» проведена работа по добыче торфа фрезерным способом; приведены показатели добытого торфа: степень разложения, ботанич. состав и вид залежи. Результаты экстракции фракции 1—10 *мм* фрезерного торфа показали идентичные результаты с такой же фракцией кускового торфа, содержание битума составило 6,54%. Даны также фракционный состав фрезерного торфа, зольность, влажность, объемный вес отдельных фракций. И. Марьясин

64288. **Исчерпывающее расщепление гуминовых кислот металлическим натрием в жидком аммиаке. Кухаренко Т. А., Введенская Т. Е.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 25—34

Проведено исчерпывающее расщепление гуминовых к-т (ГК) землистого бурого угля металлич. Na в жидком NH_3 по методу П. П. Шорыгина. Даны характеристики продуктов расщепления и высказаны соображения о структуре ГК. А. Кузьмина

64289. **Факторы, влияющие на производительность сушилок. Баунак** (Die Trocknerleistung beeinflussende Faktoren. Baunack F.), Bergbautechnik, 1955, **5**, № 11, 573—578 (нем.)

Исследована работа трубчатых сушилок (ТС) для сушки бурых углей, идущих на брикетирование, и проанализированы факторы, влияющие на производительность ТС. Эти факторы разделены на три категории: а) физ. и хим. свойства угля; б) условия сушки (т-ра, кол-во и влажность воздуха, эвакуирующего испаряемую влагу и др.); в) аппаратура. Предложены расчетные ф-лы для определения коэф. теплопроводности угля, температурного перепада между греющей стенкой и углем, производительности ТС по кол-ву испаряемой влаги с 1 $м^2$ поверхности в 1 час и приведена номограмма для определения их производительности. Д. Цикарев

64290. **Современное состояние обогащения угля в Бельгии. Крупные и мелкие классы, шламы и шламовые воды. Льежуа** (Etat actuel de la préparation du charbon en Belgique. Grains, fines, schlamms et eaux residuaires. Liegeois R. M.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 9—23 (франц.)

В Бельгии работает 81 углеобогатительная ф-ка производительностью 160 тыс. *т* рядового угля в сутки. Выход рыночного продукта составляет 60%, $^2/_5$ которого крупнее 5—10 *мм*, а остальное < 5—10 *мм*. Ручной породовыборке подвергается уголь крупностью от

55 до 300 *мм*. Обогащение крупных машинных классов (нижняя граница 5—12 *мм*) ведется на отсадочных машинах, реожелобах и в тяжелых средах. По всем бассейнам на поршневых отсадочных машинах ежедневно обогащается 57 тыс. *т*, в беспоршневых 770 *т*, в тяжелых суспензиях $\sim$20 тыс. *т* и реожелобах $\sim$12 тыс. *т*. Производительность установок с тяжелой суспензией 70—200, с реожелобами 10—100 и с отсадочными машинами 10—200 *т/час*. Нижний предел мелких классов для различных аппаратов колеблется от 2,0 до 0,5 *мм*; для отсадки 1 *мм*, для реожелобов и пневматич. столов 0,5 *мм*, для тяжелых суспензий от 0,8 до 1,0 *мм*. В результате переоборудования углеобогатительных ф-к поршневые отсадочные машины заменяются беспоршневыми, а реожелоба — тяжелыми суспензиями. Исходная зольность мелких классов 19—43%. Зольность обогащенного мокрым способом угля не превышает 14% и в основном составляет 6,5—11,0%. Обезвоживание мелочи производится на грохотах и обезвоживающих элеваторах. Сушка применяется на 4 ф-ках. При обогащении на реожелобах расход циркуляционной воды составляет 6,5 $м^3/т$, в отсадочных машинах 9—14 $м^3/т$, а в тяжелых средах 3 $м^3/час$. Осветление шламовых вод ведется в основном в шпицкастенах, имеются также сгустители Дорра и отстойники. У. Андрес

64291. Обогащение угля в тяжелой суспензии на обогатительной фабрике Лидсдэйл. Лавли (The heavy media separation coal washing plant at Lidsdale, New South Wales. Lovely H. W. P.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 173, 167—174 (англ.)

Поступающий на ф-ку уголь (330 *т/час*) с содержанием 18—22% золы разделяется на виброгрохотах на две фракции: +0,5 *см* и —0,5 *см*. Материал +0,5 *см* обогащается в медленно вращающейся в конусе тяжелой магнетитовой суспензии с уд. в. 1,52. Промытый угольный концентрат и содержащий промпродукт хвост подвергаются в дальнейшем одинаковой обработке: вначале на грохотах для обезвоживания затем на двухъярусных грохотах — для смывания прилипших частиц магнетита. На двухъярусном грохоте происходит также разделение концентрата на две фракции: крупный уголь с содержанием 12—13,5% золы и угольную мелочь. Фракция —0,5 *см* после промывания большим объемом воды на классификаторе типа Экинса для обезвоживания присоединяется к отмытой фракции угольной мелочи. Содержание золы в этой смешанной фракции 14—16%. Магнетит регенерируется путем магнитной сепарации. В зависимости от типа обогащаемого угля общий выход хвостов колеблется от 8 до 13%, содержание золы от 55 до 65%. М. Липец

64292. Электростатическое обогащение низкосортного угля на барабанном сепараторе. Грей, Уилан (Electrostatic cleaning of low rank coal by the drum separator. Gray V. R., Whelan P. E.), Fuel, 1956, 35, № 2, 184—211 (англ.)

Изучено электростатич. обогащение на барабанном сепараторе высокозольных английских углей. Экспериментально исследовано влияние следующих факторов: размер угольных зерен (от 2 до 0,12 *мм*), зольность и влажность углей, тип и кол-во электродов, скорость вращения барабана, скорость подачи сырья, напряжение поля. Особое внимание уделено изучению особенностей электростатич. поля (ЭП), возникающего при различном расположении электродов. Установлено, что корона обеспечивает эффективное обогащение наиболее тонких классов сухого угля при высокой скорости вращения сепаратора. ЭП способствует эффективному обогащению влажных крупных классов. Лучшие результаты получены на узкоклассифицированном питании. Большое влияние на эффективность оказывает зольность угля. Спец. исследования были проведены по обессериванию угля. Показано, что колебания в свойствах сырого угля могут внести затруднения в процессе обогащения. Библ. 55 назв. У. Андрес

64293. Обогащение коксующихся углей в тяжелых суспензиях. Топорков В. Я., Кокс и химия, 1957, № 1, 10—15

Проведено обогащение в тяжелой суспензии и с помощью сепаратора Уральского углехим. ин-та трудно обогатимых и высокосернистых углей разных классов. В качестве утяжелителя использована магнитная фракция колошниковой пыли крупностью 0,25—0 *мм*. Особенностью нового сепаратора является погружение в среду всей массы угля. Сепараторы испытаны на полузаводской установке. Производительность установки для мелких классов составляла 1—1,2 *т/час*. В сепаратор подавалось 3—4 $м^3/час$ циркуляционной суспензии, 25—50% которой выпускалось с отходами по уд. в. 1,8, а 75—50% — с концентратом по уд. в. 1,36—1,45. При переобогащении на сепараторах промпродукта отсадки с зольностью 27,34% получен концентрат с зольностью 5,06% при выходе 42,8%, промпродукт с зольностью 28,8% при выходе 27,1% и порода с зольностью 57,6% при выходе 30,1%. Теоретич. выход концентрата при зольности 5,06% составлял 43,1%. Концентрат содержал 97—98% чистых фракций и 2—3% промежуточных. Оптимальная уд. нагрузка на 1 $м^2$ полезной площади сепаратора при обогащении мелких классов угля составляет 7—8 *т/час*, для крупных — 25—30 *т/час*. Расход утяжелителя при магнитной регенерации 1—1,5 *кг* на 1 *т* исходного угля. У. Андрес

64294. Повышение качества брикетов на одной из рейнских брикетных фабрик. Гофман (Verbesserung des Brikettiergutes in einer rheinischen Brikettfabrik. Hofmann Albert), Braunkohle, 1956, 8, № 5—6, 85—90 (нем.)

Проведены производственные опыты по дополнительному измельчению брикетируемого угля непосредственно после его сушки. Хотя реконструкция ф-ки встретила ряд серьезных трудностей по изменению технологич. схемы, результаты целиком оправдали затраты на переделку. Полученные брикеты имели более высокие значения объемного веса и сопротивления раздавливанию, чем брикеты, полученные из угля с обычной величиной зерна. Ситовые анализы показали, что уголь после дополнительного измельчения содержал $\sim$1,14% фракции > 4 *мм*, против 17%, а фракции 0—0,5 *мм* 33%, против 27% без дополнительного измельчения. Брикеты, полученные при давл. 1240 $кг/см^2$ из 90% угля со средней влажностью 13,02% и 10%, с влажностью 60,2%, при размере частиц 0—1 *мм* имели среднее сопротивление раздавливанию 327 $кг/см^2$ и об. в. 1,273 $г/см^3$, что значительно лучше, чем при обычном брикетировании. Брикеты имели хорошую водоустойчивость. Автор считает, что полученные результаты подтверждают возможность брикетирования среднегерманских углей с добавками. Приводится таблица результатов испытания брикетов, полученных разными способами с дополнительным измельчением и без него. И. Марьясин

64295. О влиянии числа оборотов пресса на свойства мелкозернистого брикета. Рамлер, Ришель, Бильценрот (Über den Einfluß der Pressendrehzahl auf die Güteeigenschaften von Feinstkornbriketts. Rammler Erich, Rieschel Hartmut, Bilkenroth Georg), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 39, 58—75 (нем.)

Исследовалось влияние числа оборотов поршневого пресса на прочность брикетов мелкозернистого (0—1 *мм*) бурого угля. Опыты проводились с овальными брикетами 105 × 70 *мм* толщиной 40 *мм*; влаж-

ность в пределах 10—12%. Прочность брикетов на сжатие, на истирание и на срез, а также объемный вес снижается при увеличении числа оборотов. Так же ведет себя кокс, полученный из брикетов, прессованных при различных числах оборотов. Г. Стельмах

64296. **Химия угля и кокса. 2. От угля к коксу. II.** Грауэ (Kohle- und Kokschemie 2: Von der Kohle zum Koks, II. Graue Georg), Chem. Labor und Betrieb, 1956, 7, № 2, 62—69 (нем.)

Рассматриваются проблемы сжигания, полукоксования и коксования углей. Приводятся данные по расходу воздуха и кол-ву продуктов горения при сжигании каменного угля, кокса и буроугольных брикетов. Влияние свойств исходных углей на выходы продуктов коксования характеризуется результатами опытов, проведенными на углях с выходом летучих в-в 27 и 36%. Наиболее усовершенствованным агрегатом для полукоксования бурого угля является печь Лурги с внутренним обогревом; хорошие результаты дает полукоксование каменного угля в печах Дидье, Копперса, Отто. Значительную перспективу имеет гидрогенизация низкотемпературной каменноугольной смолы. Рассматриваются температурные интервалы пластичности различных спекающихся углей, отмечается, что правильный выбор интервалов пластичности отдельных компонентов обеспечивает образование однородного кокса. См. РЖХим, 1956, 65955. В. Загребельная

64297. **Опыты коксования болгарского блестящего бурого угля в смеси с балканским каменным углем.** Ангелова (Опити за коксуване на българските гланцови кафяви въглища в смес с черни балкански. Ангелова Г.). Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, 4, 53—78 (болг.; рез. русск., нем.)

С целью расширения сырьевой базы коксования проведены лабор. опыты коксования каменных углей 3 месторождений в смеси с блестящими бурыми углями 4 месторождений Болгарии; после этой серии опытов поставлены пластометрич. исследования составленных смесей, а затем опыты ящичного коксования. При этом добавляли как бурые угли, так и полукоксы, полученные из них. Показано, что кокс удовлетворительного качества может быть получен при добавках к изучавшимся видам газовых и жирных углей до 60% бурых углей; установлена предпочтительность введения в шихту не бурого угля, а буроугольного полукокса. К. З.

64298. **Опыты сухой перегонки газопламенных углей в печах газовых заводов.** Киевский, Начинский, Рудзинская, Тромщинский (Badania nad odgazowaniem węgli gazowo-płomiennych w piecach gazowniczych. Kijewski W., Naczyński J., Rudzińska J., Tromszczyński J.), Prace inst. Min-wa hutn., 1956, 8, № 6, 313—319 (польск.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1956, 78973.

64299. **Механические процессы при коксовании.** Бойер (Die mechanischen Vorgänge bei der Verkokung. Boyer A. F.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 15—16, 226—232 (нем.)

Для выявления зависимости между основными свойствами угля и получаемого из него кокса необходимо учитывать хим., физ.-хим. и механич. взаимодействие отдельных угольных частиц. Автору удалось получить малотрещиноватый кокс из угольной шихты с выходом летучих 35—38% при следующих условиях: 1. Отдельные компоненты шихты подобраны в отношении усадки при нагревании и т-ры затвердевания таким образом, что механич. напряжения в загрузке резко снижаются. 2. Поверхность соприкосновения между частицами отдельных компонентов сведена до минимума. С этой точки зрения не следует слишком измельчать почти не спекающиеся и богатые кислородом длиннопламенные угли; за нижний предел измельчания для них следует принять 40% <5 *мм* и 15% $<0,2$ *мм*. 3. Ситовый состав шихты подобран так, что угольные частицы с низкой т-рой затвердевания после стадии пластичности оказываются окруженными частицами с более высокой т-рой затвердевания. В. Загребельная

64300. **Повышение выходов химических продуктов при коксовании угля.** Шплихал (Zvyšování výtěžků chemických produktů při koksování uhlí. Šplíchal B.), Palíva, 1956, 36, № 11, 363—365 (чешск.)

Рассмотрены возможности увеличения выходов хим. продуктов при коксовании углей на коксохим. з-дах Чехословакии путем изменения тепловых режимов работы коксовых печей и условий крекинга в них первичного коксового газа (по зарубежным данным). К. З.

64301. **Увеличение выхода ценных продуктов при коксовании путем добавки к коксующемуся углю гачей и пеков.** Фукс, Геверс (Über die Steigerung der Wertstoffausbeute bei der Verkokung durch Zusätze von Gatschen und Pechen zur Kokskohle. Fuchs Walter, Gewers Claus), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 2, 87—90 (нем.)

На опытной установке проводилось исследование влияния добавок каменноугольного пека, масляного гача и пека от разгонки стеариновой к-ты на выход газа, бензола, этилена и метана при коксовании углей. К углю, имеющему влажность 10,2% и содержащему 20,2% летучих, добавлялось разное кол-во смеси, состоящей из двух присадок в различных комбинациях и соотношениях. Отмечено существенное повышение выхода указанных продуктов коксования. Б. Энглин

64302. **Химический состав высококипящих фракций каменноугольной смолы. II. Масляные фракции смеси пеков из вертикальных и горизонтальных реторт.** Гаррис, Уайт, Мак-Нил (The chemical composition of high-boiling fractions of coal tar. II. Pitch oil fractions from a mixed vertical retort/horizontal retort pitch. Harris A. S., White E. N., McNeil D.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 7, 293—297 (англ.)

Путем комбинации методов разгонки под вакуумом, фракционной кристаллизации и хроматографии выделено большинство составляющих нейтр. части масел, полученных при коксовании смеси пека из вертикальных и горизонтальных реторт. Основные компоненты: флюорантен, пирен, бразан, 2,3-бензфлуорен, хризен, трифенилен, 2,3-бензкарбазол, 1,2-бензантрацен, 11,12-бензфлуорантен, 1,2- и 3,4-бензпирен, перилен, нафтафлуорен и пицен. Выделены также небольшие кол-ва пропионамида, 2,3-диметилантрацена, 1,9-бензксантена, 1,2-бензфлуорена, 4-метилпирена, 5,12-дигидронафтацена, 4,9-диметилпирена, фенантридона, 3-метилхризена и 1,12-бензперилена. 2,3-диметилантрацен, пропионамид, 4,9-диметилпирен и 3-метилхризен выделены из каменноугольной смолы впервые. См. РЖХим, 1956, 13808. Н. Кельцев

64303. **Исследования состава ксиленольной фракции фенолов из дегтя среднегерманских бурых углей. I. Идентификация ксиленолов. II. Идентификация этилфенолов. III. Идентификация эфиров фенолов.** Прейсс (Untersuchungen über die Zusammensetzung der Xylenolfraktion mitteldeutscher Braunkohlenteerphenole. I. Über die Xylenole des Braunkohlenteerxylenols. II. Über die Äthylphenole des Braunkohlenteerxylenols. III. Über die Phenoläther des Braunkohlenteerxylenols. Preiss Siegfried), J. prakt. Chem., 1955, 1, № 3, 157—171; 172—176; 177—186 (нем.)

Подробное исследование состава ксиленольной фракции (КФ), отогнанной в пределах 200—226° из фенолов (Ф) буроугольной смолы, полученной в печах

Лурги на з-де в Лейна (ГДР). При отгонке 10% перешло до 205° и 90% до 225°. Исходная КФ в кол-ве 1 *т* на колонке высотою 10 *м*, наполненной кольцами Рашига, при отношении отбора к возврату 1 : 15 была разогнана на 2°-ные фракции. Каждая фракция исследована на содержание Ф и их производных, причем идентификация подтверждена определением физ.-хим. констант, получением производных и анализами. Найдено содержание крезолов 10,4% от веса КФ. в том числе *о*-, *м*- и *п*-изомеров соответственно 0,5; 4,8 и 5,1%. Ксиленолов найдено 22,8%, в том числе 1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,4-; 1,3,5- и 1,2,4-ксиленолы в кол-ве 1,0; 3,1; 7,4; 5,7 и 5,6%. Методом получения кислых щавелевокислых эфиров выделено ~20% *п*-этилфенола, являющегося главным компонентом КФ, и с помощью молекулярного соединения с 1,3,5-ксилидином 15,5% *м*-этилфенола. Путем экстракции фракций эфиром и р-ром NaOH выделены кислые эфиры Ф: гваякол (0,8%) и креозол и изокрео ол (3- и 4-метоксигомопирокатехины) в кол-ве 7% и в кол-ве 2% нейтр. эфиры Ф, из которых идентифицированы метиловые эфиры 1,2,4- и 1,3,5-ксиленолов и *п*-этилфенола и этиловый эфир 1,2,4-ксиленола. Всего идентифицировано 82% состава КФ, причем фракции 200—212° идентифицированы полностью, а фракции 222—224° и 224—226° — только на 80 и 65%. Показано, что состав буроугольной КФ существенно отличается от состава КФ каменноугольной смолы, содержание ксиленолов в которой составляет 78%, в том числе 44% 1,3,5-изомера. В составе КФ буроугольной смолы преобладают этилфенолы (35—40%), кроме того, в ней найдены в-ва, которых нет в КФ каменноугольной смолы, напр. нейтр. эфиры одноатомных и монометиловые эфиры двухатомных Ф. Н. Кельцев

64304. Изучение состава сольвент-нафты. Хибино, Судзумура (ソルベントナフタ成分の検索○日比野脩，鈴村ヰ)，コールタール， Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 7, 2—5 (японск.)

1,2,4-, 1,3,5-, 1,2,3-триметилбензол и гидринден выделены из сольвент-нафты (состав: фракция 151° 10%, 163° 50%, 180° 90%) посредством фракционной перегонки и сульфирования, с выходом ~3,1, 0,6—1,0 и 3%, соответственно. Для идентификации пользовались также спектрами поглощения УФ-лучей. Из сырой сольвент-нафты (состава 170° 10%, 174° 60%, 180° 95%) пикратным способом выделены кумарон и инден с выходом ~3,5 и 9,1%, соответственно. Э. Тукачинская

64305. Исследование процесса осаждения фусов в смоле при применении паровой инжекции. Липлавк И. Л., Варшавский Т. П., Черкасов Н. Х., Кокс и химия, 1956, № 6, 37—42

При паровой инжекции смола из механич. осветителей имеет зольность не ниже 0,4—0,5%. Недостаточный отстой фусов от смолы объясняется малой разностью уд. весов смолы и твердой части фусов (менее 0,1). При т-рах 70—88° осаждающиеся на дно отстойника фусы вследствие недостаточной вязкости не выгружаются транспортером — для этого нужна т-ра не выше 45—55°; выгружаемые при этой т-ре фусы содержат до 45% свободного С и до 5% золы. Для улучшения условий отстоя и выдачи фусов целесообразно подавать в отстойник смолу газовых холодильников; при изменении конструкции отстойников необходимо уменьшить зазор между скребками транспортера и днищем, предусмотреть возможность подачи в отстойник легкой смолы, задержку и удаление плавающих фусов, а также непрерывность работы осветителей. И. Марьясин

64306. Уголь и бездымное топливо. Эллис (Coal and smokeless fuels. Ellis Charles), Proc. Roy. Instn Gr. Brit., 1955, 35, № 4, 865—878; Nature, 1955, 175, № 4450, 274—276 (англ.)

Термическая переработка угля в псевдоожиженном слое весьма перспективна, получаемый порошковый полукокс целесообразно брикетировать со связующим и коксовать полученные брикеты. Технология произ-ва бездымного топлива должна быть приспособлена к условиям его сжигания. В. Загребельная

64307. Графитизация кокса из различных синтетических смол. Отани (各種合成樹脂炭の黒鉛化について．大谷杉郎)，工業化學雜誌， Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, № 1, 24—27 (японск.)

Коксы из синтетич. смол, полученные при 900°, быстро графитировали при т-рах до 1600, 1800, 2000, 2300 и 2600°. Увеличение размеров кристаллитов, определенных по дифракционной линии 112, заметно уменьшается в ряду буна S, поливинилхлорид, буна N, неопрен, глипталь, поливиниловый спирт, тиокол, бакелит, саран, целлюлоза. Определены и обсуждены параметры решетки коксов по линиям 110 и 002.

Chem. Abstrs, 1956, № 20, 15050h. Katsuya Inouye

64308. О направлениях развития процессов полукоксования каменных углей. Шпилевич (Kilka uwag o wytlewaniu węgla kamiennego. Szpilewicz A.), Przem. chem., 1956, 12, № 6, 301—302 (польск.)

Рассмотрены, в условиях экономики ПНР, варианты развития процессов полукоксования каменных углей: 1. В печах Лурги — при загрузке угля с зернами размером 18—50 *мм*. 2. В печах Лурги — брикетированного угля. 3. По методам, разработанным в СССР (быстрый нагрев пылевидного угля в потоке, обработка под давлением, коксование брикетов при медленном повышении т-ры до 750—850°). К. З.

64309. Полукоксование и коксование терсудского торфа. Ухов Л. П., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 59, 165—170

Испытанию подвергались три пробы торфа с разных горизонтов 1,0; 3,0 и 6 *м*. При полукоксовании в алюминиевой реторте до 525° все пробы дали одинаковый выход полукокса 42,3—43,1% на сухое в-во и 18—20% смолы, причем по данным технич. и элементарного анализа, а также по результатам полукоксования качество торфа по глубине залегания оказалось одинаковым. Коксование проводилось в кварцевой трубке длиной 450 *мм* с внутренним диам. 25 *мм*; т-ра коксования 900 и 1000°. Выход продуктов коксования мало зависел от т-ры, а также и от глубины залегания. Кол-во кокса составило ~36,5%, смолы 3,6% на сухое в-во. Выход C_6H_6 1,5—1,7%, кол-во газа 326 $м^3/т$. Прочность торфяного кокса на сжатие колеблется от 29 до 42 $кг/см^2$, он более прочен, чем древесный уголь поперек волокон, но слабее его по прочности вдоль волокон. По сравнению с металлургич. коксом торфяной кокс менее прочен в 3—4 раза. Прочность торфяного кокса на истирание выше прочности печного древесного угля. В. Загребельная

64310. Двухступенчатое полукоксование сапропелей. Тертиль, Грудзень (Dwustopniowe odgazowanie utworów sapropelowych. Tertil S., Grudzień J.), Prace inst. Min-wa hutn., 1956, 8, № 6, 309—311 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены лабор. опыты полукоксования сапропелевых угля и сланца в потоке перегретого водяного пара с раздельным отбором смолы, образующейся до 400° и от 400 до 550°. Показано существенное различие в выходах и качестве смол, отобранных ниже и выше 400° и, в частности, ценность последних для произ-ва смазочных масел. Отмечается, что при фракционном отборе смол можно при некоторых системах полукоксовых печей получать непосредственно требуемые сорта масел. К. З.

64311. Влияние условий нагревания на выход смолы при полукоксовании в реторте Фишера — Шрадера. Ковальский, Калиновская (Wpływ warun-

ków ogrzewania na wydajność prasmoły przy wytlewaniu w retorcie Fischera — Schradera. **Kowalski Jerzy, Kalinowska Wanda**), Zesz. nauk. Politechn. wrocł, 1956, № 14, 41—55 (польск.; рез. русск., англ.)

Проводились опыты полукоксования каменных (газо-пламенных) и бурых углей в алюминиевых ретортах Фишера — Шрадера, емк. 25, 100 и 500 *г*, с вкладышем Гейнца и без него, при скоростях нагрева 5, 10 и 15° в 1 мин., причем в отдельных опытах эти скорости по достижении 300° снижались до 1° в мин. Показано, что выхода продуктов перегонки зависят от продолжительности нагрева топлива (скорости повышения т-ры), причем эта зависимость одинакова для областей т-р как до, так и после начала выделения смолы. Установлено также влияние скорости нагрева на качество смолы. Показано, что реторта емк. 100 *г* (с вкладышем или без него) дает наиболее сравнимые результаты. К. З.

64312. Исследование состава фенолов первичного дегтя битуминозных бурых углей УССР. Караваев Н. М., Фаденчева А. Г., Кузнецов В. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 19—24

Фенолы (Ф) из широкой фракции смолы полукоксования бурых углей Александрийского месторождения подвергали ректификации на узкие фракции, исследованные затем по методу Брюкнера. В сырых Ф содержится 44% низших Ф. Выделено 6% кристаллич. Ф, 3,5% *о*-крезола, 9,25% *м*- и *п*-крезольной фракции с содержанием 32% *м*-крезола. Обнаружено 3 изомера этилфенолов, общее содержание которых по отношению к сырым Ф составляет 4,5%. Ф ф-лы $C_8H_{10}O$ содержат *о*-, *м*- и *п*-этилфенолы, 1,4,2-, 1,3,4-, 1,3,5- и 1,2,4-ксиленолы. Н. Гаврилов

64313. О кетонах каменноугольной полукоксовой смолы. Егер, Катвинкель (Über die Ketone des Steinkohlenschwelteeres. **Jäger Alfred, Kattwinkell Günter**), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 7, 447—450 (нем.)

Для выделения кетонов нейтр. бензин полукоксовой смолы в кол-ве 250 *л* разогнан на колонке на три фракции: до 120, 160 и 200°. Из каждой фракции с помощью семикарбазида выделены смеси сырых кетонов, подвергнутые затем фракционированию на микроколонне. В отдельных фракциях с помощью семикарбазонов и Раман-анализа идентифицированы с выходом в *г* на 1 *т* смолы (в скобках): ацетон (159), бутанон-2 (200), пентанон-2 (100), гексанон-2 (50), а также в небольшом кол-ве 3-метил-бутанон-2, гептанон-2, октанон-2 и 1-метилциклопентанон-2. Приводится схема окисления углеводородов в условиях полукоксования, приводящих к образованию кетонов. Б. Энглин

64314. Поведение брикетов из бурого угля при стационарном полукоксовании. Вольмайер (Das Verhalten von Braunkohlenbriketts bei ruhender Schwelung. **Vollmaier Alexander**), Freiberger, Forschungsh, 1954, A, № 29, 232 (нем.)

Дается обзор ранее проведенных работ и приводится подробное обобщение результатов собственных исследований по получению брикетов (Б) из трех углей: средне-немецкого, рейнского и нидерлаузитцкого. Исследовано влияние на качество и твердость Б скорости нагрева в различных температурных интервалах обработки их (до 300°, 300—520°; 520—950°); продолжительности обработки их при 520°; размеров исходных зерен, содержания воды, а также повышения давления прессования. Б. Энглин

64315. Печь Шлаттнера для полукоксования. Ионеску, Раковицэ (Cuptorul de semicarbonizare Schlattner. **Ionescu Miti, Racoviță Boris**), Metalurgia și constr. maș., 1956, 8, № 8, 37—48 (рум.)

Приведены сравнительные характеристики печей Козаг-Гейссена, Борзиг-Гейссена и Шлаттнера для полукоксования мелкого угля. Опыты полукоксования различных видов местных бурых углей в опытной печи Шлаттнера дали положительные результаты без предварительного окисления углей. В тех случаях, когда сырой уголь отличается повышенной влажностью, рекомендована его предварительная сушка до влажности ~2%, что обеспечивает увеличение производительности печи. Несмотря на положительные результаты опытов, учитывая сложность конструкции, низкую производительность и высокую стоимость печей Шлаттнера, автор не рекомендует их для обработки румынских углей. Я. Матлис

64316. О влиянии полукокса, глин и сланцевой золы на процесс термического разложения эстонского горючего сланца. Аарна А. Я., Петухов Е. Ф., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 41—54

Изучалось изменение выходов и состава продуктов полукоксования эстонских горючих сланцев при пропускании парогазовой смеси, выделившейся из сланцев, через реактор с нагретой насадкой из различных в-в. Каталитич. действие проявляется в снижении общего выхода смолы, при некотором увеличении бензиновой фракции и повышении выхода газа. Сланцевый полукокс оказывает наименее активное действие. Кембрийская глина, в особенности активированная, и сланцевая зола резко увеличивают (в 3—7 раз) по мере повышения т-ры выход водорода, при сравнительно небольшом изменении выходов легких масел. Сланцевая зола и известь несколько снижают содержание кислых соединений в смоле, что объясняется их хим. взаимодействием. Н. Гаврилов

64317. Выделение фенолов из среднего масла сланцевой смолы. Раудсепп Х. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 133—143

Изучен процесс выделения фенолов из среднего масла сланцевой смолы туннельных печей водн. р-рами щелочи 5—30%-ной конц-ии. Показано увеличение кол-ва выделенных фенолов при возрастании конц-ии щелочи, при одновременном увеличении кол-ва выделенных фенолятом нейтр. масел. Установлено распределение OH-групп в фенолах и нейтр. маслах. Уменьшение содержания OH-групп в фенолах при увеличении конц-ии щелочи автор объясняет повышением мол. веса фенолов, извлекаемых крепкими щелочами; рекомендуется в производственных условиях применять 10%-ный р-р щелочи. Н. Гаврилов

64318. Технические газы и их свойства. Шак (Die technischen Gase und ihre Eigenschaften. **Schaack E.**), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 10—14 (нем.)

Приведена характеристика применяющихся в пром-сти горючих газов: хим. состав., уд. вес, скорость воспламенения, теплотворность, системы классификации, а также основные направления, текущие вопросы и перспективы газовой пром-сти ФРГ. П. Богаевский

64319. Термодинамическое исследование газификации. Яги, Куниш, Икэда (ガス化装置の性能に關する研究.I～II.矢木榮,國井大藏,池田米一), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1955, **34**, № 339, 426—441 (японск.; рез. англ.)

64320. Производство газов повышенной теплотворности. Полубояринов Г. Н. В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 88—90

Отмечены усовершенствования циклич. способа получения водяного газа из кокса на Сталиногорском хим. комбинате, где производительность агрегата достигла 10 000 *нм³/час*. Рекомендована газификация непрерывным способом на парокислородном дутье с удалением жидкого шлака аналогично опытам в Лейна, где производительность доведена до 15 000 *нм³/час*. Отмечено освоение азотной пром-стью газификации в кипящем слое на дутье, обогащенном

O_2. Рекомендована постановка опытов получения высокоперегретым дутьем газа с теплотворностью 2000 *ккал/нм³* для отопления сталеплавильных и быстроходных нагревательных печей. Для получения бытового газа рекомендованы способы безостаточной газификации. Н. Гаврилов

64321. **Химический состав высших фракций генераторной смолы из сланцев Общего Сырта. Сиверцев А. П.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 212—216

Исследование хим. состава генераторной смолы из сланцев Общего Сырта показало, что во фракциях 300—440° присутствует 46,0—64,0% сернистых, 28,4—55,9% кислородных и 9,6—23,2% азотистых соединений. Эти данные свидетельствуют о том, что исследуемое сырье в основном представлено смесью гетероатомных соединений, при этом присутствует значительное кол-во соединений с несколькими гетероатомами в молекуле. В указанных фракциях присутствует 0,45—1,86% свободных гидроокислов, 4,6—13,4% карбонильных соединений, реагирующих с фенилгидразином, и небольшое кол-во парафинов. Б. Энглин

64322. **Усовершенствованные газогенераторы для газификации кокса и угля. Готье** (Les gazogenes modernes auxiliaires intéressants de nos industries. Gauthier Pierre), Techn. mod., 1955, **47**, № 10, 422—424 (франц.)

64323. **Повышение производительности газогенераторов с вращающейся колосниковой решеткой. Зинбург** (Zvýšeni výkonnosti generátorů s otočným roštem. Zinburg F.), Paliva, 1956, **36**, № 3, 87—89 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены возможности резкого повышения (до 100%) производительности современных чешских газогенераторов с вращающейся колосниковой решеткой при газификации мостицкого бурого угля путем: сужения фракции загружаемого угля, применения усовершенствованных конструкций колосниковых решеток (заимствованных из венгерских газогенераторов) и поддонов с ускоренным золоудалением, а также регулировки топливных зон в шахте газогенератора. Сообщается о внедрении в практику предложенных усовершенствований и о типизации новой конструкции газогенераторов для газификации кокса, бурого угля и лигнита. К. З.

64324. **Улучшенная диаграмма для определения объема газа в баллонах. Ли** (Improved capacity chart for gases in storage cylinders. Lee Chesman A.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 9, 218 (англ.)

Предложена диаграмма для определения истинного объема газа в баллоне по т-ре и давлению. З. Векслер

64325. **Газификация бурых углей Виктории (Австралия). Андрюс** (Gasification of Victorian brown coal. Andrews R. S.), Publs 5th Mining and Metallurg. Congr. Australia and N. Z., 1953, **6**, 806—832 (англ.)

64326. **Газовые заводы в Этрурии. Часть I.**— (Etruria gasworks. Part I.—), Coke and Gas, 1957, **19**, № 212, 5—11 (англ.)

Обзор.

64327. **К вопросу очистки коксового газа от сероводорода. Козырев В. П.,** Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 162—165

Приведены данные о методах, применяемых для очистки коксового газа от H_2S на з-дах Рура (ФРГ). Отмечается широкое распространение аммиачного метода очистки. Даны схема, технологич. режим и указаны преимущества метода. Г. Рабинович

64328. **Использование марганцевого шлама как поглотителя сероводорода из газов. Чагунава В. Т., Бучукури Я. Г., Амирагова Н. Р., Вардишвили Н. К.** (ცერამიკის და ცეცხლგამძლე ნაკეთობათა ტექნოლოგია ნაწ. 1. ფიცხელაური ა). — თბილისი, „ტექნიკა და შრომა" 1956, 146 გვ., 3 ნახ. 85 კ. ფიცხელაური ა. Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5, (46), 98—105 (рез. груз.)

На основании лабор. испытаний рекомендуется применять для тонкой очистки газов от H_2S отход марганцевой пром-сти — марганцевый шлам. В процессе очистки Mn переходит в MnS; одновременно в очистной массе выделяется свободная сера. 1 *г* массы поглощает 100—120 *мл* H_2S; её сероёмкость при очистке водорода 17—21%, коксового газа 15—16%. Миним. время контакта газ-масса в 20—25 раз меньше, чем при очистке болотной руды. Добавка соды увеличивает активность и сероемкость массы. Н. Кельцев

64329. **Определение характеристик горения городского газа. Гилберт, Пригг** (The prediction of the combustion characteristics of town gas. Gilbert M. G., Prigg J. A.), Gas Times, 1956, **89**, № 889, 260, Discuss. 260, 265 (англ.)

Проведены расчетные определения характеристик городских газов (в том числе газов реформинга, газов из процесса Лурги, бутано-воздушных смесей) в зависимости от их состава, применительно к английским нормативам. На графике по оси ординат откладывается индекс Воббе, по оси абсцисс фактор скорости распространения пламени S, который подсчитывается по эмпирич. ф-ле. Дискуссия. Ю. Коган

64330. **Карбюрирование диффузионных пламен. Гийомар** (Etude de la carburation des flammes de diffusion de combustibles gazeux. Guyomard F.), J. usines gaz, 1955, **79**, № 8, 314—319 (франц.)

Для изучения условий образования частиц углерода в диффузионных пламенах при сжигании газообразных топлив проведены лабор. опыты нагревания пропана и его смесей с N_2, CO_2, H_2O и O_2 при различных режимах. Рассматриваются зависимости конц-ий частиц углерода от т-ры и времени р-ции для изучавшихся смесей. К. З.

64331. **Расчеты по сжиганию смешанных топлив. Буна** (Combustion calculations for multiple fuels. Buna Tibor), Trans. ASME, 1956, **78**, № 6, 1237—1248. Discuss., 1248—1249 (англ.)

Обсуждены аналитич. и графич. соотношения, связанные с расчетами по эксплуатации паровой генераторной установки, использующей смешанные топлива. Приведен способ расчета состава и теплоемкости топлив. Разработан способ графич. изображения взаимозависимости между CO_2 и O_2 и избыточным воздухом для двойных смесей топлив. З. Векслер

64332. **Оценка точности лабораторной разделки и анализов проб угля. Корнэлл, Шверд** (Tests of accuracy of laboratory preparation and analysis of coal samples. Coryell R. L., Schwerd F. J.), Combustion, 1955, **27**, № 6, 44—47 (англ.)

Кроме правильного отбора пробы угля в полевых условиях существенную роль в его оценке играет дальнейшая лабор. обработка пробы, включая ее измельчение до 60 меш, предусмотренное методом ASTM. Для повышения точности хим. анализа угля авторы рекомендуют роторный делитель типа «Термик» и молотковый распылитель для получения аналитич. пробы под сито 60 меш. У. Андрес

64333. **Методы оценки коксующих свойств углей. Дювель** (Tests on the coking properties of coal. Düwel G.), Gas. J., 1955, **284**, № 4819, 119—122, 136 (англ.)

Доклад на 6-й международной конференции по газу. Дана сравнительная оценка известных методов опре-

деления коксующихся свойств углей: коксование в реторте Штилля, ящечное коксование в коксовой камере, пластометрич. метод, метод Фоксвелла, определение реактивности по Копперсу. Кроме того, кратко описан процесс произ-ва брикетококса из бурых углей (способ Баумко — Раммлера), а также брикетококса с добавкой смол для спекания и получения феррококса. Г. Стельмах

64334. **Факторы, влияющие на выход летучих веществ из углей** (**影響揮發分値的因素**), **煤炭工業**, Мэйтань гунъе, 1956, № 1, 33—38 (кит.)

Описываются испытания в муфельной печи нескольких сортов газовых, жирных и тощих углей, проведенные для определения влияния на выход летучих в-в ($V^г$) т-ры, продолжительности нагрева (ПН), материала, формы и размера тиглей, минер. массы, которые показали рациональность применения в определении $V^г$ т-ры 850° и ПН 7 мин. Параллельными испытаниями в платиновых, кварцевых и фарфоровых тиглях показано, что емкость и форма тиглей, а также форма крышек имеют определенное влияние на $V^г$, поэтому рекомендуется унификация таковых. А. Зоннтаг

64335. **Точное определение содержания сероводорода в городском газе. Харт** (The accurate measurement of hydrogen sulphide in town gas. Hart J. S.), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1148—1149 (англ.)

Предложен прибор для непрерывного определения содержания H_2S в городском газе. Газ из исследуемого потока просасывают со скоростью 140 *л/час* через прибор. В приборе газ проходит через водяной сатуратор в спец. колбу, в которой движется полоса индикаторной бумаги, обработанной Pb-ацетатом. В зависимости от конц-ии H_2S бумага окрашивается в темный цвет вследствие образования PbS. Через прибор должно быть пропущено $\sim$60 *л* газа при конц-ии H_2S 0—0,25‰, для получения четкой окраски. Время контакта $\sim$ 3 мин. Для оценки интенсивности окраски бумаги применяется фотоэлектрич. прибор, шкала которого проградуирована в ‰ H_2S для постоянного объема $\sim$60 *л* и имеет два диапазона: 0—0,11 и 0—0,27‰. Г. Стельмах

64336. **Лабораторный контроль выхода продуктов газификации по методу Грэй-Кинга. Микода, Туровская** (Laboratoryjna kontrola wydajności produktów w procesie odgazowania wg metody Gray — Kinga. Mikoda Wanda, Turowska Alicja), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 12, 451—455 (польск.)

Воспроизведен лабор. метод Грэй-Кинга для определения выходов продуктов газификации твердых топлив: навеска угля 20 *г* нагревается в кварцевой трубке до 900° со скоростью 5° в 1 мин. и летучие продукты перегонки пропускаются в этой же трубке через слой огнеупорной насадки, нагретой до 800°; продукты крекинга направляются далее в сборники для анализа. Для сравнения те же пробы углей анализировались по обычному тигельному методу. Показано, что метод Грэй-Кинга дает выхода более близкие к тем, какие получаются при газификации углей в производственных условиях. К. З.

64337. **Ускоренный метод определения влажности торфа. Цицилиано Д. Д.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 10, 140—145

Прибор для быстрого определения влажности торфа на различных этапах произ-ва состоит из горизонтальной фарфоровой трубки (Т) с электроспиралью. Над Т установлен рефлектор. С помощью кронштейна, прикрепляющего Т к штативу, изменяют расстояние от спирали до образца. Навеску в открытых чашках Петри устанавливают на расстоянии 4 *см* под спиралью и периодически перемешивают. Для определения конца высушивания бюксу с образцом покрывают стеклом, проверяя на «росу» (через 0,5—2 мин.). Для полного высушивания навески образца с влажностью 8—20% достаточно 6—7 мин. Точность определения удовлетворяет требованиям ГОСТ — 7302-54. А. Н.

64338 Д. **Исследование явлений электризации угольных частиц как основы электростатического обогащения угля. Карташов Г. К.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. физ.-техн. ин-т, М., 1957

64339 П. **Пенообразующие агенты для флотации руд и углей. Бут, Добсон** (Frothing agents for the flotation of ores and coal. Booth Robert B., Dobson John M.) [American Cuanamid Co.]. Пат. США 2695101, 23.11.54

Водную пульпу обогащаемого материала подвергают пенной флотации в присутствии коллектора и полипропиленгликоля с мол. в. 140—2100, в качестве пенообразующего агента. А. Н.

64340 П. **Выделение сырого бензола из насыщенного поглотительного масла непрерывным способом. Такэмоно, Маэда** (ベンゾール類を含む吸收油から連續的に再溜ベンゾール類を得る方法. 武者弘, 前田越郎) [千代田化工建設株式會社. Тиёда какокэнсэцу кабусики кайся] Японск. пат. 7214, 4.11.54

В поглотительное масло, насыщенное бензолом, пропускают водяной пар (ВП); смесь паров бензола с ВП, не охлаждая, подают в колонку, в нижней части которой конденсируются ВП и выделяется бензол. Э. Тукачинская

64341 П. **Метод и аппаратура для непрерывного получения узких фракций каменноугольной смолы фракционной разгонкой в ректификационных колоннах. Геллер, Ратте** (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von weitgehend angereicherten Bestandteilen des Steinkohlenteers durch fraktionierte Destillation in Rektifizierkolonnen. Geller Julius, Ratte Heinrich) [Rütgerswerke A.-G.]. Пат. ФРГ 948243, 30.08.56

Предложено непрерывную разгонку каменноугольной смолы в интервале 140—360° вести в серии последовательно установленных дистилляционных колонн, оборудованных одним или несколькими боковыми фракционаторами, с получением узких фракций, имеющих интервалы кипения не выше 25°. Температурный режим работы каждой последующей колонны повышается, а давление уменьшается вплоть до глубокого вакуума. Для подвода тепла каждая колонна (за исключением последней) оборудуется собственным нагревателем, через который циркулирует с помощью насоса кубовый продукт (КП) данной колонны; избыток КП перекачивается насосом в следующую колонну; КП перед поступлением в последнюю колонну нагревается в отдельном нагревателе до т-ры не ниже 350°, что избавляет от необходимости нагрева пекообразного КП последней колонны. Узкие фракции отводятся как дефлегматорами, установленными вверху колонн, так и фракционаторами, присоединенными к каждой колонне по ее высоте; пары из дефлегматоров и фракционаторов возвращаются в основную колонну. Н. Кельцев

64342 П. **Способ получения при разгонке каменноугольных масел изомерных монометилнафталинов. Свентославский, Щепаник, Груберский** (Sposób otrzymywania przez destylację izometrycznych monometylonaftalenów i naftalenu z olejów zawartych w smole węglowej. Świętosławski W., Szczepanik R., Gruberski T.) [Instytut Chemii Ogólnej]. Польск. пат. 36415, 20.11.54

На разгонку подается смесь поглотительного нафталинового масла с маслом отнафталиненным или смесь последнего с маслом фенольным (или обесфеноленным); разгонка ведется непрерывная или периодич. с отбором фракций: фенольной, нафталиновой, монометилнафталиновой и остаточной, не содержащей нафталина. Нафталиновое масло, собираемое при разгонке смеси масел поглотительного и отнафталиненного, может быть смешено с нафталиновой фракцией для выделения нафталина. При разгонке, вместо одной изомерной монометилнафталиновой фракции, может быть отобрано две: 1-я — обогащенная 2-метилнафталином и 2-я — обогащенная 1-метилнафталином. К. З.

64343 П. Способ и приспособление для получения прессованного нафталина (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Naphthalin — Warmpreßgut) [Rheinelbe Bergbau A.-G.]. Пат. ФРГ 944945, 28.06.56

Известный способ получения нафталинового брикета заключается в применении пресса с неподвижной пресс-формой; получение кристаллич. нафталина с т. затв. > 79° достигается повышением т-ры прессования. Предлагается для дополнительного уплотнения брикета применить качательное движение цилиндра для прессования. Это приспособление позволяет при ведении процесса в условиях более низкой т-ры, чем обычно, получить брикет с повышенным выходом. Полностью охлажденная нафталиновая масса прессуется непосредственно при т-ре окружающего воздуха. И. Марьясин

64344 П. Зажигательное устройство для выхлопных труб газогенераторов. Хеберле, Кемпер (Ignition system for the flare pipe of gas producers. Häberle Albert, Kemper Eugen) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2734562, 14.02.56

Предложено автоматич. устройство для зажигания избыточного газа в выхлопной трубе, устанавливаемой на газопроводе от газогенераторов к батареям коксовых печей. Устройство состоит из двух гидравлич. затворов, помещенных друг над другом в общем корпусе, колокола которых жестко соединены между собой; верхний колокол при повышении давления в газопроводе поднимается и поднимает второй колокол, который при этом открывает проход для избыточного газа в выхлопную трубу, в верхней части выхлопной трубы установлен электрич. запал, который при этом автоматич. включается. Даны схемы. В. Кельцев

64345 П. Процесс контактирования газифицируемых углеродистых материалов. Нелсон, Горновский (Process of contacting gasiform carbonaceous solids. Nelson Karl J., Gornowski Edward J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2729552, 3.01.56

Экспериментальными работами показано (приводятся графики), что при газификации измельченного полукокса в псевдоожиженном слое (ПС) унос частиц из слоя зависит от содержания мелкой (0—40 μ) фракции; максим. унос наблюдается при 30%-ном содержании таких частиц, ниже и выше этого значения унос уменьшается. На основании этих данных предложен способ газификации в ПС топлива, значительная часть частиц которого имеет размер > 40 μ, отличающийся тем, что для уменьшения уноса частиц газом из зоны газификации (ЗГ), в ПС поддерживается конц-ия мелких частиц (0—40 μ) значительно выше значения, при котором унос максимальный. Конц-ия мелких частиц в ПС в ЗГ поддерживается непрерывным удалением увлеченных газом частиц и контактированием их с газом для проведения газификации или сжигания углерода, при этом уменьшается содержание углерода в частицах, которые затем возвращаются в ПС ЗГ, принося также некоторое кол-во тепла в эту зону. Указанный процесс газификации или сжигания мелких частиц проводится в отдельной зоне при т-ре ниже т-ры плавления золы, содержащейся в углеродистых частицах. Часть O_2, требующегося для частичного или полного сжигания топлива, вводится в указанную отдельную зону. Приводятся схемы. В. Кельцев

64346 П. Катализатор для конверсии окиси углерода в водяной газ. Хасимото (一酸化炭素變成觸媒の製造法·橋本彥七) [日本特殊化成株式會社. Нихон токусю касэйкабусики кайся] Японск. пат. 3963, 3.07.54

Fe_2O_3 смешивают с 7 вес.% Cr_2O_3 и 3—15 вес.% эквимол. смеси K_2CO_3 и $CaCO_3$. Смесь формуют в виде таблеток добавляя воду и нагревая 1 час. при 400°; полученный продукт обеспечивает степень конверсии при 300, 400, 450 и 600° (в %): 44,8; 90,6; 92,6 и 90,6, соответственно. Э. Тукачинская

64347 П. Приспособление в газогенераторе, позволяющее устранить помехи, возникающие из-за шлакообразования в процессе получения газа. Макисима, Йосики (瓦斯發生炉にてクリンカ發生に依る瓦斯發生阻害を防止する裝置。槇島昇，吉敷喜三郎)，[日本無煙燃燒株式會社, Нихон муэн нэнсё кабусики кайся]. Японск. пат.4538, 30.06.55

Предложено внутри газогенератора устанавливать воздухоподводящую трубу, представляющую собой цилиндр с отверстиями для выхода воздуха, разбитый на 4 секции тремя заглушками. Каждая заглушка с помощью конич. зубчатой передачи (передаточное число 1) соединяется с вертикальным валом, который также с помощью зубчатой передачи приводится во вращение рукояткой, расположенной снаружи газогенератора. Конич. зубчатые колеса, расположенные на вертикальном валу, имеют зубцы лишь на 1/4 своей окружности; вращением рукоятки можно открывать последовательно 1, 2 и 3-ю заглушку и по мере накопления шлака пропускать воздух через соответствующую секцию воздухоподводящей трубы выше шлаковой зоны. Ю. Ермаков

64348 П. Способ удаления синильной кислоты из каменноугольного газа. Хасимото, Кирипоя, Саэки (石炭ガス中の有害物質除去法。橋本節夫，桐谷藝雄，佐伯修) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4784, 3.08.54

Коксовый газ, содержащий 1,2 *г* HCN на 1 *м*³, пропускают через промывную колонну с кол. суспензией S при 30—35°. Очищ. газ содержит 0,01 *г* HCN на 1 *м*³. Промывную жидкость фильтруют и 51 *л* фильтрата, содержащего 5,90 *кг* NH_4SCN и 378 ч. на 1 млн. C_6H_5OH, обрабатывают 0,2 *кг* NH_4NO_2. Пропуская через него горячий воздух при 165° (расход 30 *м*³/*час*), получают 5 *кг* 92%-ного NH_4SCN, т. пл. 145—146,5°. Э. Тукачинская

См. также: Хим. переработка углей 64466

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

64349. Роль нефтяного топлива в Европе. Франкел (В подл. Фрэнкель П. Х.) Frankel P. K. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 539—553

Обзор развития нефтяной пром-сти в Западной Европе за последние годы и ориентировочные расчеты по произ-ву нефтепродуктов и в первую очередь топлива в ближайшие 10 лет. Расчеты основаны на

данных Организации Европейского Экономич. Сотрудничества и Европейской Экономич. Комиссии.
Г. Марголина

64350. Применение нефтяных топлив в Европе. Холоди (в подл. Холедей В. М.), **Олбрайт** (в подл. Альбрайт Р. Е.). (Holoday W. M., Albright R. E.), В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 557—580.

Даны перспективы нефтепереработки в области топлив в Западной Европе на ближайшие 20 лет. Потребность в нефтяных топливах будет расти со средним темпом 5—6% в год; уд. вес бензина, составляющий в суммарном нефтяном топливе 32%, повысится до 37%, рост качества бензина будет идти в основном за счет октанового числа. Потребление дизельного топлива будет продолжать расти для тяжелых грузовых машин, автобусов и морского флота. Увеличится использование дистиллатных топлив для бытового и промышленного отопления. Возрастет применение процессов каталитич. крекинга и реформинга.
Г. Марголина

64351. Место нефти и природного газа в энергетическом хозяйстве Европейского Экономического Сотрудничества. Хевел (в подл. Ювель И. А.) Heuvel J. A. van den. В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 507—538

Краткий очерк истории потребления нефти в Европе в районе стран Организации Европейского Экономического Сотрудничества с 1900 г. Показано современное положение в потреблении нефтепродуктов и сделаны некоторые заключения о будущих перспективах. Приведены данные о мощности нефтезаводов в 1951—1953 гг. и объем добычи и переработки нефти в 1956 г. Указано, что в 1965 г. нефтепродукты покроют ¼ общего спроса на энергию в этих странах.
Г. Марголина

64352. Значение нефтяного топлива в энергетическом хозяйстве. Патов (Die Bedeutung des Heizöls in der Energiewirtschaft. Patow O.), Heiz., Lüft., Haustechn., 1956, 7, № 9, 141—146 (нем.)

В ФРГ потребление нефтяного топлива для отопительных целей возрастет к 1965 г. по сравнению с 1956 г. в ∼8 раз, а потребление бензина и дизельного топлива — почти в 2 раза. Разведанные мировые запасы нефти за 20 лет возросли в 7 раз и составляют $26 \cdot 10^9$ *т*. Запасов нефти хватит не менее, чем на 30 лет, если даже не будет открыто новых месторождений. Несмотря на дешевизну природного газа, в США на нефтяном топливе работает ∼ 8 млн. топок. В ФРГ потребление нефтепродуктов на 1 чел. возросло в 1956 г., по сравнению с 1953 г., с 1 *кг* до 18 *кг*. Основной источник снабжения ФРГ нефтью — Средний Восток.
И. Марьясин

64353. Основные технологические взаимосвязи заводов нефтяной и химической промышленности. Коган Л. М. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 37—43

64354. Увеличение капиталовложений в нефтеперерабатывающую промышленность в Канаде. Карсон (B-A invests in the future. Carson Gordon B.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, 9, № 11, 77—80 (англ.)

Описаны мероприятия Britich — American Oil Co., направленные на расширение и строительство нефтеперерабатывающих з-дов в 1956 г.
О. Кальницкий

64355. О комплексной автоматизации производственных процессов Московского нефтеперерабатывающего завода и распространение этого опыта на действующие и вновь проектируемые заводы СССР. Никитин В. А. В сб.: Сессия АН СССР по научн. пробл. автоматиз. произ-ва. Комплексн. автоматиз. произв. процессов. М., АН СССР, 1957, 176—187

64356. Специальные сплавы в нефтяной промышленности.— (Les alliages spéciaux dans l'industrie du pétrole.—), Techn. et applic. pétrole, 1956, Numéro Hors — série, 51—54 (франц.)

Кратко сообщается о составе, свойствах и областях применения некоторых спец., коррозионноустойчивых сплавов в нефтяной промышленности.
В. Щекин

64357. Эксплуатация скважин метана при рациональном использовании призабойного давления газа. Свороноc (Exploatarea gazului metan prin folosirea raţională a presiunii de zăcămînt. Svoronos P.), Petrol. şi gaze, 1956, 6, № 8, 368—373 (рум.; рез. русск.)

Разбираются вопросы рациональной эксплуатации месторождений CH_4. Указывается на необходимость правильного распределения нагрузок добычи по месторождениям в зависимости от их давления и давления, нужного для транспортировки газа до места потребления. Последнее может быть решено правильным подбором диаметра трубопроводов и учетом призабойного давления в зависимости от сезонной нагрузки.
Н. Щеголев

64358. Измерение относительной проницаемости для газа и нефти. Альбер, Шоме (Mesure des permeabilites relatives au gaz et a l'huile. Albert P., Chaumet P.), Rev. Inst. franc. petrole, 1955, 10, № 5, 349—353 (франц.; рез. англ.)

64359. Магнетохимия нефти III. Магнитные свойства нефти, добываемой в Японии. Хонда (石油の磁氣化學. III. 本邦原油の磁氣的性質. 本田英昌), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 347, 141—156 (японск.; рез. англ.)

Измерена магнитная восприимчивость японской нефти. На основании связи между объемной магнитной восприимчивостью и магнитным индексом корреляции произведена классификация нефтей. При исследовании отношения между магнитной восприимчивостью, с одной стороны, и плотностью, вязкостью, коксом, т-рой застывания, т-рой вспышки, кривой разгонки и т. п., с другой, сделаны заключения о месторождении, горизонте и о распределении нефти в различных пунктах нефтяного пласта. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 60796.
Е. Покровская

64360. О характере ароматических компонентов и смол, содержащихся в высококипящих фракциях нефти. Жердева Л. Г., Сидляронок Ф. Г., Велизарьева Н. И. В сб.: Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочн. масел. М., Гостоптехиздат, 1957, 126—133

Изучены полициклич. ароматич. компоненты, выделенные из деасфальтированного остаточного сырья при адсорбционном разделении. Показано, что высокомолекулярные ароматич. фракции, выделенные из сернистой и малосернистых нефтей, состоят из смеси полициклич. (3—6 колец в средней молекуле) ароматич. углеводородов и сернистых соединений, близких по свойствам к ароматич. углеводородам. Углеводородная часть ароматич. фракций и смол состоит из ароматич. и нафтеновых колец и парафиновых цепей. Содержание последних составляет 47—60% на среднюю молекулу. Полициклич. нафтеновые углеводороды (4—6 колец в средней молекуле), полученные гидрированием ароматич. фракций и смол, имеют низкие положительные значения индекса вязкости (от +25 до +32). Полициклич. нафтеновые углеводороды, полученные из смол путем полного насыщения водородом, характеризуются высокой вязкостью и низкими отрицательными значениями индекса вязкости.
И. Р.

64361. Основные направления для разработки технологических схем новых нефтеперерабатывающих за-

водов. Слепуха Т. Ф., Химия и технол. топлива, 1956, № 11, 8—10

Указываются основные направления разработки технологич. схем новых нефтеперерабатывающих з-дов, реализация которых позволит получить из сернистой нефти следующие товарные продукты (в % на нефть): автобензин с октановым числом ~ 75 по моторному методу 26; ароматич. углеводороды 1,3; реактивное, дизельное топливо и керосин 42,7; масла, парафины, церезины 4; хим. продукты 6; битум 2,5; газовые компоненты для произ-ва H_2, NH_3, и т. д. 2; жидкое котельное топливо 8, кокса ~ 7,5. В. Щекин

64362. Современные методы рациональной переработки нефти. Космин, Одор (Procedee moderne în schema de prelucrare raţională a ţiţeiului. Cosmin M., Odor C.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 3, 145—149 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрен вопрос применения в РНР новейших методов переработки нефти, распространенных в зарубежных странах. Описаны методы электрич. обессоливания нефти, каталитич. риформинг, каталитич. крекинг мазута первичной перегонки, процессы подготовки сырья для каталитич. крекинга. И. Руденская

64363. Повышение выхода качественных бензинов при соблюдении баланса октанового потенциала. Памула (Urmărirea balanţei octanice pentru mărirea producţiei benzinelor de calitate. Pamula Al.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 8, 437—441 (рум.; рез. русск., нем.)

Полное использование октанового потенциала автор рассматривает как один из методов увеличения произ-ва высококачеств. бензинов. Приведен пример составления баланса октанового потенциала и определение коэф. использования октановых ресурсов на нефтеперерабатывающем з-де. З. Векслер

64364. Определение размеров фракционирующего оборудования нефтезаводов. Часть II. Оценка существующего оборудования. Аткинс, Вильсон (Sizing refinery fractionating equipment. Part 2. Evaluation of existing facilities. Atkins G. T., Wilson G. W.), Oil and Gas J., 1954, 53, № 7, 141—143, 154 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 1682

64365. Крекинг высокомолекулярных углеводородов ромашкинской нефти на природном алюмосиликатном катализаторе. Агафонов А. В., Абаева Б. Т., Окиншевич Н. А., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 33—40

В лабор. условиях на установке со стационарным катализатором были подвергнуты каталитич. крекингу исходный и деасфальтированный гудроны ромашкинской нефти в смеси с *н*-гептаном. Опыты проводились с образцом природного Al — Si-катализатора (К) — каолинитовой глиной (индекс активности 18,5, насыпной вес 0,985) при 450°, объемной скорости подачи сырья (гудрон: *н*-гептан 3 : 1) 1,0 час$^{-1}$ и продолжительности рабочего цикла 30 мин. Исследование показало наличие глубокого превращения высокомолекулярной части нефти в присутствии К; парафино-нафтеновая часть сырья превращается на 60—62% в газообразные и бензиновые углеводороды (У) и кокс; ~25% легких ароматич. У в бензиновые У. Наиболее глубокому превращению подвергаются средние ароматич. У. Образование коксовых отложений на К происходит, главным образом, за счет превращения тяжелых и средних ароматич. соединений. Г. Марголина

64366. Влияние кремнеорганических соединений на активность отработанного алюмосиликатного катализатора при крекинге нефтяного газойля. Бувалкина Л. А., Либенсон Е. Х., Сокольский Д. В., Уч. Зап. Казахск. ун-та, 1956, 22, 57—65

Исследовано влияние $SiCl_4$ (I), гексаметилдисилоксана (II), гексаэтилдисилоксана (III) и этилового эфира *о*-кремневой к-ты (IV) на активность отработанного синтетич. алюмосиликатного катализатора (К) в р-циях крекинга нефтяного газойля прямой гонки. Показано, что активность отработанного К зависит от кол-ва нанесенной на него добавки. При нанесении 3,86% SiO_2 (из I) активность отработанного К составляет 28—29 пунктов, т. е. почти равна активности свежего К. Добавка 11,37 *г* II на 100 *г* отработанного К повышает его активность на 20%; добавка III не оказывает влияния на активность отработанного К. 15,5 *г* IV на 100 *г* К резко повышает исходную активность отработанного К с 21 до 29 пунктов. И. Р.

64367. Опыт работы циклонов на зарубежных установках каталитического крекинга. Гурвич В. Л., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 61—70

Обзор работы циклонов с описанием конструкций и их деталей, указанием пропускной способности и эффективности улавливания катализаторов. Библ. 40 назв. И. Р.

64368. Механика каталитического процесса. Ситтиг (Catalytic process mechanics. Sittig Marshall), Petrol process, 1954, 9, № 7, 1048—1055 (англ.)

Рассмотрено движение подвижного и псевдоожиженного слоя катализатора в различных частях каталитич. крекинг-установок. А. Нагаткина

64369. Бензин с октановым числом 98—100 по исследовательскому методу. Ардиццоне (Benzina 98—100 N. O. RM. Ardizzone Mario), Indrocarburi, 1956, 5, № 12, 37—44 (итал.)

Характеризуются основные черты процесса платформинга, его химизм, экономика и влияние различных факторов (т-ра, давление объемная скорость и т. п.) на состав и свойства получаемых продуктов. В. Щекин

64370. Циклический процесс каталитического риформинга. Милбурн, Гловер (Cyclic catalytic reforming process. Milbourne C. G., Glover C. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 3, 387—391 (англ.)

Описан новый процесс циклич. каталитич. риформинга углеводородов — природного газа, сжиженных газов, керосина и тяжелых нефтепродуктов с целью получения городского газа или синтез-газа. Для процесса используются либо имеющиеся установки водяного и карбюрированного газа, либо строятся специально. Процесс осуществляется в двух цилиндрич. шахтах, футерованных огнеупорами и связанных внизу туннелем. Сырье, подвергаемое риформингу, подается в середине туннеля между двумя шахтами. В нижней части 1-й шахты имеется насадка из огнеупорного кирпича, выложенного в шахматном порядке, для подогрева пара риформинга. В верхней части 2-й шахты помещен Ni-катализатор. В 1-й фазе цикла сжигают отопительный газ и разогревают обе шахты. Во 2-й фазе, после кратковременной продувки паром, топливное сырье совместно с паром подвергается риформингу на Ni-катализаторе. Периоды разогрева и риформинга примерно равны. Газы горения и риформинга проходят обычную вспомогательную аппаратуру (котел-утилизатор, гидрозатвор, скруббер и т. д.). Смена фаз циклов производится автоматически или регулировкой с помощью гидравлики. Наличие 1-й фазы обогрева удлиняет срок службы катализатора благодаря отсутствию сажеобразования и сгоранию серы. Процесс позволяет получать газы с теплотворностью от 6000 до 9000 *ккал/м³*. Природный газ после риформинга аналогичен по составу водяному газу. Проведены опыты по использованию его для синтеза NH_3.

На опытной установке показана пригодность процесса для тяжелого нефтяного сырья, содержащего до 11,3% кокса (по Конрадсону) и серы до 2,45% с уд. в. ~ 0,9465. При этом достигнут к.п.д. процесса 64—67% и получен газ с теплотворностью 9500 *ккал*. Даны анализы состава газов и смолы. Н. Лапидес

64371. Алкилбензолы C_9 и C_{10} и ароматические олефины в продуктах термической ароматизации. Джил-Ав, Шнурман, Кендрик, Михаели, Шабтай (Gil-Av E., Schnurmann R., Kendrick E., Michaeli J., Shabtai J.), В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 6, М., Гостоптехиздат, 1956, 181—184

Изучен состав продуктов и механизм термич. ароматизирующего крекинга углеводородных масел. Приведены результаты исследования двух промышленных образцов фракции с пределами кипения 150—190°, полученных крекингом фракции нефти 150—210°, содержащей 10% нафтеновых, 20% ароматич. углеводородов (У). Из продукта крекинга отогнана фракция А, содержащая ~ 80% компонентов, выкипающих в пределах 150—190°, в которой содержание олефинов ~ 37%, после удаления которых получали продукт В, составлявший 60% исходной фракции А и содержавший все насыщ. У фракции А. Последнюю гидрировали так, чтобы гидрированию подвергались только боковые цепи, а ароматич. ядро не затрагивалось. Гидрированная фракция А и образец В подвергались хроматографич. фракционированию на силикагеле. Содержание индивидуальных компонентов в полученных ароматич. фракциях определяли фракционной перегонкой и ИК-анализом. Во фракции А установлено присутствие всех возможных алкилбензолов C_9 и C_{10}, за исключением бутилбензолов, пропенилбензола, *о*-, *м*- и *п*-метилпропенилбензолов, *о*-метилизопропенилбензола, *п*-метилпропилбензола, *о*- и *м*-метилизопропилбензолов. Ароматич. У C_9 составляли 61 объемн. % фракции, C_{10} — 11 объемн. %, в них преобладает 1,3-диметил-5-этилбензол. Г. Марголина

64372. Исследование роли перемешивания в процессе жидкофазной гидрогенизации. Майоров Д. М., Вишневский Н. Е., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 25—29.

Проведены опыты жидкофазной гидрогенизации возвратного сырья с укрупненной гидрогенизационной установки (перерабатывающей сернистый мазут), с получением 45% широкой фракции при давлении водорода значительно меньшем 300 *ати*, в присутствии суспендированного Fe-катализатора. Снижение давления частично компенсируется интенсификацией перемешивания реагирующего сырья. Т-ра процесса 465°, начальное давл. 100 *ати*, кол-во катализатора 5%, значительно более интенсивное перемешивание (Re = 25 000); в этих условиях к сырью присоединяется ~1,5% Н, что вполне обеспечивает полную переработку сырья. А. Нагаткина

64373. Процессы переработки изобутана. Шервуд (Processes for isobutane production. Sherwood P. W.), Petroleum, 1956, 19, № 11, 393—396, 410 (англ.)

Обзор современных процессов изомеризации *н*-бутана. Н. Кельцев

64374. Отличительные особенности новой алкилирующей установки в Косдене. Орр (How cosden's alkylation plant differs. Orr A. R.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 165—167 (англ.)

Установка перерабатывает смешанное сырье, примерный состав которого (в об. %): C_2H_6 0,1; C_3H_6 14,9; C_3H_8 10,3; *изо*-C_4H_{10} 18,8; C_4H_8 31,7; *н*-C_4H_{10} 15,2; *изо*-C_5H_{12} 3,6; *н*-C_5H_{12} 2,5; C_5H_{10} 2,9. Сырье через осушающую секцию вводят в линию регенерированного потока HF и направляется в узел контакторов. Продукты р-ции отделяют от отработанной к-ты сначала в промежуточных, а затем в отстойниках узла кислотной регенерации, после чего подаются в колонну предварительного фракционирования и далее последовательно через серию фракционирующих колонн. Конечными продуктами являются C_4H_{10}, C_5H_{12}, тяжелый и легкий алкилаты и C_3H_8. В бутановом потоке *изо*-C_4H_{10} содержится < 1%. Легкий алкилат служит основой для авиационного бензина, а тяжелый газойль является добавкой к моторному топливу. Приведена характеристика получаемых продуктов. Особенность процесса — низкий расход к-ты, 0,543 *кг* на 1 $м^3$ алкилата, который объясняется: высоким отношением *изо*-C_4H_{10} к олефинам (~ 9 : 1); высокой чистотой регенерации (90%). Установка запроектирована для переработки ~ 390 $м^3$/*сутки* смешанного олефинового сырья с получением 330 $м^3$/*сутки* легкого алкилата. Повышение производительности до 480 $м^3$ в сутки не вызывает затруднений и не влияет на качество готовых продуктов. О. Кальницкий

64375. Производство автомобильных бензинов процессом алкилирования. Стайлс (Alkylation for motor fuels of the future. Stiles S. R.), World Petrol., 1956, 27, № 8, 60—63, 170 (англ.)

Рассматривается назначение, промышленная реализация и показатели процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. В. Щекин

64376. Комбинация процесса «пенекс» и платформинга — экономичный способ получения высокооктанового бензина. Белден (Penex plus platforming: an economical path to high octane. Belden D. H.), Petrol. Times, 1956, 60, № 1541, 776—778 (англ.)

При обычном платформинге (П) из сырого бензина отгоняют фракцию C_5—C_6 и подвергают П только остаток C_7. По процессу «пенекс» фракцию C_5—C_6 отделяют как от сырого бензина, так и от продукта П, и разделяют в отдельной колонне на C_5 и C_6; C_5 поступает в другую колонну-деизопентанизатор, где сверху отделяется изопентан, а остальная часть C_5 поступает на отдельный одноступенчатый П, после которого пары поступают в тот же деизопентанизатор. C_6 проходят аналогичный процесс в отдельных аппаратах. Повышение октанового числа (ОЧ) фракций C_5 и C_6 за счет их изомеризации позволяет снизить жесткость режима П фракции C_{7+} для получения бензина с заданным ОЧ (с повышением выхода премиальных бензинов на 6—10% по сравнению с обычным П) или получить бензин со значительно более высоким ОЧ. А. Равикович

64377. Получение городского газа газификацией минеральных масел. Енджейчик (Otrzymywanie gazu miejskiego przez zgazowanie olejów mineralnych. Jędrzejczyk Barbara), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 7, 268—270 (польск.)

Обзор новейших методов. К. З.

64378. Получение заменителей природного газа гидрогазификацией нефтяного сырья и низкосортных углей.— (Hydrogasification of petroleum oils and bituminous coal to natural gas substitutes.—), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 894—895 (англ.)

Рассматривается возможность переработки, путем термич. крекинга под давлением водорода, нефтяных остатков и низкосортного угля с целью получения топливного газа. Опыты проводили в реакторе периодич. действия, при т-ре 650—730° и давл. 100—310 *ати*; на лабор. установке опыты вели под давл. 2—5,6 *ати* при расходе водорода 0,75 $м^3$/*л*. Развитие процесса лимитируется отсутствием дешевого водорода. Библ. 48 назв. Ю. Коган

64379. Развитие и современное состояние газификации нефтяных фракций в Германии. Шенк

(Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Ölvergasung in Deutschland. Schenk Paul), I. V. A., 1956, **27**, № 8, 327—339 (нем.)

Краткое описание процессов получения городского газа из нефтяных фракций для пополнения пиковых нагрузок в зимнее время и замены дефицитного угля (процессы термич. и термо-каталитич. конверсии легких углеводородов, в частности пропана, тяжелых топлив и нефтей). Н. Кельцев

64380. Опытная установка Копперса-Хаше для производства заменителя природного газа и газа с низкой теплотворностью. Фарнсуэрт, Берц, Мак-Герл (Koppers-Hasche pilot plant producing natural gas substitute and low heating value gas. Farnsworth J. F., Bretz G. M., McGurl G. V.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 1 404—409 (англ.)

Описана опытная установка циклич. некаталитич. реформинга для произ-ва из природного и других углеводородных газов (Г) заменителя городского Г и Г с более низкой теплотворностью в периоды максим. потребления. Печь реформинга состоит из горизонтально расположенных труб, футерованных огнеупорами, и разделяется на 2 секции с расположенной по середине камерой сжигания. Циклич. процесс реформинга состоит из 3 фаз. Вначале воздух, подогретый при прохождении половины печи, сгорает в камере сгорания с отопительным Г. Продукты сгорания проходят по другой половине печи, разогревая ее. Во 2-ю кратковременную фазу печь продувается паром для очистки ее от дымовых Г. В 3-ю рабочую фазу природный Г, проходя в смеси с паром через разогретую половину печи, подвергается реформингу и затем охлаждается в другой половине печи, нагревая ее для последующего подогрева в ней воздуха. Общее время цикла — 2 мин. Реформингу подвергались природный Г, содержащий 89—95% CH_4, и 94,2%-ный пропан. Природный Г подвергали реформингу при 1310—1370° и объемных скоростях от 690 до 3000. При этом на 1 моль исходного Г подавалось 1—3,5 моля пара. Получаемый Г имел теплотворность 3200—4200 *ккал/м*³. Для доводки его до теплотворности городского Г добавляли природный Г, а уд. вес регулировали добавкой дымовых Г. Показано, что с увеличением объемной скорости растет сажеобразование, резко падает степень разложения пара и значительно уменьшается к.п.д. процесса. Пропан подвергали реформингу при двух различных режимах: для получения заменителя природного Г при 1370—1400°, а с целью получения низкокалорийного Г (3300—3800 *ккал/м*³) при 900—1120°. На 1 моль пропана подавали 5—6 молей пара. Приводятся составы получаемых Г и основные технологич. показатели процессов. Показано, что с увеличением объемной скорости в полученном Г возрастает содержание C_2H_2 и CH_4 и снижается CO_2. Приведены результаты опытов по реформингу нефтяного Г и *н*-бутана. Н. Лапидес

64381. Использование нефтепродуктов во французской газовой промышленности. Дельсоль (L'utilisation des produits pétroliers, facteur d'évolution technique de l'industrie gazière française. Delsol R.), J. usines gaz, 1956, **80**, № 2, 42—46 (франц.)

Производство городского газа во Франции возросло с 2,63 млрд. *м*³ в 1947 г. до 3,25 млрд. *м*³ в 1954 г. Потребление угля газовой пром-стью снизилось с 5 млн. *т* в 1952 г. до 4,6 млн. *т* в 1954 г. В 1954 г. потребление природного газа возросло до 50 млн. *м*³, пропана до ~ 19 000 *т*, жидких нефтепродуктов до 115 000 *т* и продолжает расти. В связи с такой тенденцией роста потребления нефтепродуктов в газовой пром-сти Франции, вкратце рассматриваются пути реконструкции газораспределительной сети и газовых з-дов для экономичного использования природного, нефтезаводских и ожиженных газов (пропана и бутана) в чистом виде, в смеси с низкокалорийным генераторным газом или конверсией в газ, удовлетворяющий кондициям на городской газ, а также тяжелых нефтепродуктов (газойля, парафиновых дистиллатов и мазутов) путем термич. или каталитич. крекинга, либо в виде добавки к газифицируемому углю. Э. Левина

64382. Получение газа на газовых заводах путем термического разложения углеводородов. Браун (Gaserzeugung in Gaswerken durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Braun B.), Gas, Wasser, Wärme, 1956, **10**, № 10, 261—264 (нем.)

Рассматриваются методы получения высококалорийного газа из тяжелых углеводородов, используемого для доводки до нормы калорийности бытового газа. Наибольшее значение имеет автотермич. процесс, в котором тепло, необходимое для газификации, получается сжиганием части исходного сырья. Описывается установка для разложения нефтяного сырья, состоящая из двух башен с насадкой. Насадка раскаляется за счет сжигания образующегося при крекинге масел углерода, для чего предусмотрена подача кислорода. Процесс разделяется на 2 фазы: периода газификации (5—8 мин.) и разогрева. Тепло отходящих газов используется для получения пара. Применяемое сырье — смесь остатков дистилляции и крекинга нефти имеет следующие характеристики: содержание C 85, H 10,8, S 3,7%; коксовое число 11%; вязкость при 100° 44 *сст*. К.п.д. установки 60—67%. М. Марьясин

64383. О применении мелкозернистого нефтяного кокса в качестве топлива. Страк, Шиффер (Fluid coke shows promise as fuel. Stracke F. H., Schiffer F. H.), Electr. World, 1955, **144**, № 23, 22, 24—25, 27, 43 (англ.)

В качестве побочного продукта при коксовании мазутов в движущемся слое теплоносителя получается мелкозернистый кокс, который, как показали промышленные опыты, может быть использован в котельных топках для пылевидного топлива. И. Рожков

64384. Нефтяной кокс и нефтяная сажа. Фрич (Ölkoks und Ölruß. Fritsch W. Hans), Energie (München), 1955, **7**, № 11, 415—426 (нем.)

Рассмотрены хим. и физ. процессы образования в топке кокса и сажи при сжигании жидкого топлива. Выведены ур-ния скорости роста толщины слоя на стенке камеры горения и стационарной толщины слоя кокса. Указывается, что образование сажи происходит при наличии несгоревших низкомолекулярных газов разложения жидкого топлива и одновременном охлаждении пламени. Для характеристики этого процесса предложен фактор сажеобразования, являющийся функцией т-ры. Д. Цикарев

64385. Получение водорода из тяжелых нефтетоплив. Уибер (Heavy fuel will supply hydrogen. Weber George), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 20, 80—83 (англ.)

В связи с дефицитностью природного газа для произ-ва H_2, необходимого для синтезов, наблюдается тенденция к использованию для получения H_2 из нефтетоплив. Описывается работа установки Texas Co. по получению H_2 путем неполного окисления мазута. А. Равикович

64386. Котельное топливо как сырье для генератора водяного газа. Като (重油を原料とするファウザー式水性ガス發生 炉について. 加藤宏), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 352, 455—460 (японск.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. Н.

64387. Получение синтез-газа в моторе Отто. Сесич (Preparazione del gas di sintesi ne motore Otto e contemporaneo otteni mento di lavoro. Szeszich L.

von), Riv. combust., 1956, 10, № 3, 203—218 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Разработан промышленный процесс получения синтез-газа путем неполного сжигания в моторе Отто технич. газа с высоким содержанием CH_4. Аппаратура установки состоит из мотора с несколькими цилиндрами, из которых каждый имеет бо́льший объем, чем цилиндр опытной машины. Газ, богатый CH_4, может быть заменен бедным или содержащим высшие углеводороды, а чистый O_2 — разбавленным. З. Векслер

64388. Топочные мазуты и их применение в промышленности и в быту. Ольденбург (Heizöle und ihre Anwendung in der Industrie und im Haushalt. Oldenburg Geert), Gaswärme, 1956, 5, № 4, 131—137 (нем.)

Обсуждены возможности применения мазутов (М) для отопления вместо каменного угля. Применяются легкие (уд. в. 0,84—0,88), средние (0,9—0,95) и тяжелые (0,92—1,02) М с теплотворностью 9610—10 200 *ккал/кг*. Применение М, несмотря на их более высокую стоимость, сравнительно с каменным углем, имеет ряд преимуществ: незначительный объем хранилищ, удобство транспорта, быстрая регулируемость горения, сгорание с малым. коэф. избытка воздуха, отсутствие золы и шлака при горении, высокий лучеиспускательный эффект пламени. Для характеристики вводится фактор оценки использования М для различных котельных и производственных агрегатов, показывающий, какое кол-во угля заменяет 1 *кг* М, равный для котельных 1,5, а для мартеновских печей 2. Возможно использование М с содержанием S до 3%. Приведены чертежи конструкций различных форсунок и горелок, а также схема установки для сжигания тяжелых М и полностью автоматизированной установки центрального отопления. Г. Стельмах

64389. Поверхностная и межфазная вязкость адсорбированных пленок асфальтовых веществ. Блейки, Лоренс (The surface and interfacial viscosity of adsorbed films of asphalt. Blakey B. C., Lawrence A. S. C.), J. Inst. Petrol., 1954, 40, № 367, 203—205 (англ.)

Асфальтовые в-ва в р-рителях с плохой растворяющей способностью образуют на поверхности раздела вода — углеводород пленку с очень большой неньютоновской вязкостью (НВ). Это подтверждает предположение о том, что устойчивость эмульсий тяжелых жидких топлив зависит от воды, заключенной в пленке адсорбированных асфальтовых в-в. Действие крезола как деэмульгатора объясняется уменьшением НВ. И. Р.

64390. Отопительные устройства испарительного типа. Хиллер (Verdampfungsölfeuerungen. Hiller F.), Heiz. Lüft. Haustechn., 1956, 7, № 9, 152-157 (нем.)

Принцип действия и конструкция испарительных горелок. Требования, предъявляемые к нефтяным, жидким каменноугольным и спиртовым топливам для горелок этого типа. Область их применения. Б. Энглин

64391. Результаты обработки водородом. Кей (What hydrogen treating can do. Kay Herbert), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 9, 306—318 (англ.)

Обзор. Рассмотрены назначение, развитие и химизм каталитич. гидроочистки нефтепродуктов, различные варианты осуществления процесса в пром-сти и его экономика. Библ. 78 назв. В. Щекин

64392. Двухступенчатая фильтрация на установках депарафинизации. Варшавер Е. М., Бернадюк З. А., Ястребов Г. И., Нефтяник, 1956, № 11, 16—17

Предложена новая технологич. схема депарафинизации дистиллатных и остаточных масел на установках с применением ацетон-бензол-толуольной смеси в качестве р-рителя. При незначительных капитальных затратах на реконструкцию типовых установок депарафинизации можно значительно увеличить выработку парафина и масел и одновременно улучшить их качество. Описаны принципиальная схема депарафинизации Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего з-да и новая схема двухступенчатой фильтрации на установках депарафинизации. Приведены технологич. показатели установки депарафинизации при работе на дистиллатном и остаточном рафинате. Н. Щеголев

64393. О некоторых недостатках проекта установок глубокой депарафинизации масел. Варшавер Е. М., Нефтяник, 1957, № 4, 17—18

Для улучшения работы установок, проектируемых ин-том Гипронефтезаводы, предложено: уменьшить кол-во р-рителя для начального разбавления с 300 до 80 вес. % при сохранении общего разбавления сырья р-рителем 3 : 1, что увеличит выход депарафинированных масел; использовать двухступенчатую фильтрацию при —25 и —60°, что обеспечит холодное фракционирование парафинов и увеличит выход парафина; изменить системы регенерации р-рителя и регенерации холода. Указаны способы увеличения сроков межремонтного пробега установок. И. Р.

64394. Взаимодействие карбамида с газойлевой фракцией туймазинской нефти. Клименок Б. В., Пиркис Л. Н. Сб. тр. Уфимск. нефт. ин-та, 1956, вып. 1, 201—218

Исследовалось образование кристаллич. комплекса (К) при взаимодействии водн. и водно-спиртовых р-ров $CO(NH_2)_2$ и газойлевой фракции (230—360°) туймазинской нефти при 20°. Комплексообразование изучалось по кривой т-ра — время или фототок (интенсивность отраженного света) — время в зависимости от: числа оборотов мешалки (800—1800 об/мин); конц-ии $CO(NH_2)_2$ в водн. р-рах: содержания C_2H_5OH в смесях с водой, насыщенных $CO(NH_2)_2$; степени очистки фракции. Установлено существование двух областей конц-ий C_2H_5OH в смесях: при 0—30% C_2H_5OH К образуется с большой скоростью после индукционного периода (ИП), причем миним. ИП при 4—7% C_2H_5OH; при 30—100% C_2H_5OH ИП отсутствует, но скорость образования К значительно меньшая, она растет с повышением конц-ии C_2H_5OH. В первом случае образуется стабилизированный К-сырец, во втором случае — нестабилизированный; при 25—35% C_2H_5OH К не образуется. Исследовалась микроструктура К-сырца, она оказалась различной для разных областей. Высказаны предположения о механизме образования К. А. Равикович

64395. Регенерация смазочных масел в провинции Смоланд (Швеция). Сигбан (Olja från Småland. Siegbahn Per), Tekn. alla, 1956, 17, № 22, 12, 38 (шведск.)

На регенерационной установке очищают 20 *т* отработанных нефтяных продуктов в сутки, обрабатывая их H_2SO_4, отбельной землей и фракционируя на колонне. Получают погоны: бензин, керосин, соляровое и веретенное масла, а из остатка после фильтрации — более тяжелые смазочные масла. Потери при очистке составляют ~ 25%. К. Герцфельд

64396. К вопросу о характеристике технических парафинов. Простой и быстрый метод определения химического состава. Лейбниц, Хагер, Хейнце, Герман, Кайзер, Миттельштедт, Молль, Шлиф (Zur Charakterisierung von technischen Paraffinen. Ein Beitrag zur Ermittlung des Kettenlängendiagramms mit einfachen Schnellmethoden Leibnitz E., Hager W., Heinze G., Herrmann W., Kaiser R., Mittelstaedt O., Moll H., Schlief H.), J. prakt. Chem., 1956, 3, № 1—2, 26—39 (нем.)

Разработан простой и быстрый метод для определения хим. состава парафинов. После определения кислотного, йодного чисел, числа омыления, $n^{70}D$ и т-ры

застывания производилось отделение *н*-парафинов от изопарафинов карбамидным методом; *н*-парафины подвергались разгонке при 3 *мм* рт. ст. в специально сконструированном приборе с колонкой высотой в 30 *см*, наполненной кольцами Рашига, отбирались фракции по 5 *г*. Для каждой фракции определялись $n^{70}D$ и т-ра застывания, а мол. веса вычислялись по ф-ле Эттезам и Сойер: M = 95 (т. заст. + 273)/(142—т. заст.) (Etessam, Sawyer, J. Inst. Petr. Techn., 1939, **25**, 253). На основании полученных данных выводилось процентное содержание *н*-парафинов с цепью той или иной длины. Для технич. парафинов различного происхождения: нефтяных, буроугольных и синтетич. установлен хим. состав. Дана критич. оценка методов фракционирования парафинов и определения мол. весов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 28860. Е. Покровская

64397. **Выбор пластификаторов для цветного асфальта. Хазинская О. В.**, Сб. Моск. инж.-строит. ин-т, 1957, № 15, 169—171

Для цветного асфальта, где связующим является кумароновая смола, в качестве пластификатора могут найти применение антраценовая смолка и другие побочные продукты нефтеперерабатывающих з-дов.

И. Руденская

64398. **Интегральный дроссель-эффект природного газа. Палиенко А. М.**, Тр. Ин-т использования газа в коммун. х-ве и пром-сти АН УССР, 1956, кн. 4, 87—95

На эксперим. установке определены величины интегрального дроссель-эффекта для природного газа (98,3 об. % CH_4) при дросселировании от начальных давл. 50—250 *ати* до атмосферного, в интервале т-р 190—298° К. Н. Кельцев

64399. **Сжиженные нефтяные газы. Сообщения I, II. Гоффредо** (Gas di petrolio liquefatti. Note informative I, II. Goffredo Lorenzo), Rivoluzione industr., 1956, 4, № 37, 53—55; № 38, 53—57 (итал.)

Приводятся данные по источникам получения и произ-ву сжиженных нефтяных газов в Италии, а также общие сведения о физ.-хим. и теплотехнич. свойствах пропана, бутана и их смесей. В. Щекин

64400. **Пропан для походных целей. Виндель** (Propan für Campingzwecke. Windel M.), Heue DELIWA-Z., 1956, № 8, 340—341 (нем.)

Сообщение о выставке в Карлсруэ, на которой демонстрировалось портативное туристич. или походное оборудование, использующее пропан: приборы для варки пищи, светильники, нагреватели и т. п.

В. Кельцев

64401. **О химической переработке природного газа. Оцука** (天然ガスの化學工業化について・大塚忠比古), 化學工業, Kагаку когё, Chem. Ind. (Japon), 1956, 7, № 12, 6—8 (японск.)

64402. **Исследование процесса регенерации осушителей адсорбционного типа. Влодавец М. Л., Бык С. Ш.**, Газ. пром-сть, 1957, № 1, 26—31

Изучен процесс регенерации (Р) осушителей — окиси алюминия и глины Хайларского месторождения. Установлена зависимость влагоемкости осушителя и влагосодержания осушенного газа от т-ры. Р. Рекомендована оптимальная т-ра для Р 160—170°. Выведены ф-лы для приближенного определения скорости Р. Найденная величина теплоты десорбции влаги с окиси алюминия равна 1180 *ккал/г*. Н. Гаврилов

64403. **Обессеривание природных газов губчатой железистой массой. Тейлор** (Natural-gas desulfurization. 4-Iron-sponge desulfurization gains popularity. Taylor D. K.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 84, 147 (англ.)

Очистка газа от S-соединений ведется в аппарате, заполненном слоем губчатого гематита, помещенного на деревянных решетках; конц-ия Fe_2O_3 в слое 112—114 *кг/м*³. Содержание S в газе может быть снижено до 0,228 *мг/м*³. Остаточная S содержится в виде дисульфидов, вследствие чего газ не имеет запаха.

Ю. Коган

64404. **Способ очистки газа «Газтехник». Мур** (The Gastechnik purification process. Moore D. B.), Gas Times, 1956, 87, № 872, 106—108 (англ.)

Описание способа очистки газа от H_2S, применяющегося на з-де в Ройстон (Англия) и распространенного в Западной Европе. Очистку производят пропусканием газа через колонны (К), наполненные таблетками (Т) диам. 12,7 *мм* и высотою 19 *мм* из спец. окисного материала, движущимися сверху вниз. Для очистки 56 000 *м*³ газа в день с содержанием H_2S до 23 *г/м*³ применяют 3 К диам. 2,9 *м* и высотой 12,2 *м*. Свежие Т загружают в 3-ю К, свежий газ поступает в 1-ю К сверху и движется вместе с Т, а во 2-й и 3-й К — противотоком. В 1-ю К на высоте 3 и 6 *м* от верха подают ~ 4% воздуха. Продолжительность цикла в 3-й, 2-й и 1-й К соответственно 232, 248 и 26 дней. Загрузка Т в каждую К ~ 45 *т*; выходящие из 1-й К таблетки содержат ~ 30% S. Они поступают на экстракцию тетрахлорэтиленом при 121°, после чего возвращаются в 1-ю К. Пористость свежих Т должна составлять 50—60%, влажность 8—12%. После каждой К производят отсев мелочи. Периодичность выгрузки Т определяется содержанием H_2S в газе. С. Розеноер

64405. **Исследование опок Саратовского Приволжья на сорбцию паров воды из газов. Сорокин С. И., Забелин В. А.**, Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, 44, 3—8

Показана возможность осушения потоков газа активированными опоками из месторождений Саратовского Приволжья при сравнительно высокой влажности газа (относительная влажность 20% и выше). Несмотря на сравнительно низкую влагоемкость опок при динамич. режиме сорбции, они имеют ряд ценных преимуществ. Простой способ приготовления требуемой величины зерен для заполнения осушающих колонн, сравнительно низкая т-ра регенерации и значительные запасы опок вблизи промышленных предприятий Поволжья делают их ценным материалом для осушки газов.

И. Руденская

64406. **Адсорбционное разделение газовых смесей с целью выделения водорода. Потоловский Л. А., Спектор Г. С., Каминер Б. Б.** В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 253—258

Исследован процесс очистки водорода от метана и метановодородной смеси от этилена активированным углем АГ-2 при давл. 20 *ат*; на укрупненной установке с неподвижным адсорбентом подтверждена возможность выделения водорода чистотой 98—99% с выходом 96% от возможного. Определены потери угля от истирания на модели с движущимся слоем высотой 4 *м*: 0,011% для угля АР-3 и 0,0075% для угля АГ-2 за цикл. Показана возможность расчета расхода угля для сорбции из смеси более тяжелого компонента по изотерме его адсорбции и парц. давлению. Н. Кельцев

64407. **Производство сажи и метеорологические условия. Дюмке, Штурм** (Bestehen Zusammenhänge zwischen Wetter und Rußfabrikation? Dümke A., Sturm J.), Chem. Technik, 1956, 8, № 9, 511 (нем.)

Отмечается влияние состояния погоды на произ-во сажи на сажевом з-де в Ораниенбурге. С повышением давления, при высокой влажности воздуха, а также при слабом ветре выработка сажи увеличивается. Сильный ветер увеличивает потери сажи с уносом.

Г. Стельмах

64408. **Дизельное топливо завода Конкон (Чили). Браво-Орденес, Медина-Кастро** (Aceite Diesel de Concon. Bravo Ordenes Raul, Medi-

na Castro Jorge), Colegio farmąc., 1956, **13**, № 161—162—163, 65—66 (исп.)

Приводятся некоторые свойства (d_4^{20}, $n^{20}D$, разгонка, вязкость и т. п.) дизельного топлива, вырабатываемого нефтеперерабатывающим з-дом в Конкон.

В. Щекин

64409. **Повышение чувствительности топлив и изменения в конструкции автомобильных двигателей. Бойд, Уайт, Домке** (Increasing fuel sensitivity challenges engine designers. Boyd A. P., White P. C., Domke C. J.), SAE Journal, 1956, **64**, № 10, 54—55 (англ.)

С развитием автомобильных двигателей растут требования к октановому числу применяемых топлив. Чтобы лучше использовать антидетонационные свойства последних, необходимо усовершенствовать систему охлаждения двигателей, исключив местные перегревы, улучшить карбюрацию, чтобы полнее использовать объем цилиндров, снизить давление на выхлопе, уменьшив попадание выхлопных газов в цилиндры двигателя.

И. Рожков

64410. **Ускорители воспламенения и самовоспламеняющаяся среда. Херн, Хьюз** (Ignition accelerators and autoignition environment. Hurn R. W., Hughes K. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1904—1908 (англ.)

Исследовалось влияние присадок амилнитрата, 2,2-динитропропана (I) и др. на самовоспламенение 3 дизельных топлив, эталонного топлива с низким цетановым числом и цетана. В стальную бомбу, содержащую воздух при заданных т-ре и давлении, отвечающих условиям самовоспламенения топлива, впрыскивалось топливо. Период задержки (ПЗ) воспламенения определялся временем от начала впрыска до повышения давл. на 0,7 *кГ/см²*. Разные присадки снижали ПЗ в разной степени в зависимости от топлива, т-ры, давления и условий испытания. Эффективность (Э) действия присадки определялась как степень снижения ПЗ топлива с присадкой относительно ПЗ топлива без присадки. Повышение давления или конц-ии O_2 снижали Э присадок. Наибольшей Э обладал **I**. Приведена зависимость между цетановыми числами и ПЗ.

А. Равикович

64411. **Производство синтетических топлив в Африке. Мапстон** (Synthetic fuels justified in Africa. Mapstone George E.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 10, 153—158 (англ.)

В качестве моторных топлив в Южно-Африканском Союзе применяются: спирт, получаемый из с.-х. отходов; бензин, получаемый при перегонке сланцев и торбанита и смешиваемый с бензолом; синтетич. топливо из угля (способ Фишера-Тропша); нефтяное горючее, получаемое переработкой средневосточной нефти. З-д синтетич. топлива по Фишеру-Тропшу вырабатывает синтетич. бензин, дизельное топливо, котельное топливо, парафин, этиловый, пропиловый и бутиловый спирты, ацетон; при переработке смолы, получаемой при газификации угля, в синтез-газ, вырабатываются бензол, толуол, смесь ксилолов, фенолы. Из двух установок синтеза 1-я основная работает с псевдоожиженным слоем Fe-катализатора, 2-я — со стационарным слоем катализатора. Указывается, что вследствие низкой себестоимости добычи угля, произ-во синтетич. топлива здесь рентабельно и конкурирует с продуктами переработки привозной средневосточной нефти.

В. Кельцев

64412. **Уголь как сырьевая база для получения синтетического жидкого топлива. Герасимов, Цанев** (Въглищата като суровинна база за получаване на синтетични течни горива. Герасимов М., Цанев Д.), Минно дело, 1956, **10**, № 4, 51—57 (болг.)

Рассмотрены процессы бергинизации и синтеза жидкого топлива по Фишеру-Тропшу с точки зрения применения этих методов для получения жидкого топлива из болгарских углей.

К. З.

64413. **Успехи в производстве жидкого топлива из горючего сланца. Берг** (Advancements in fuel production from oil shale. Berg Clyde), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 1, J22—J26 (англ.)

Описана технологич. схема сланцеперегонного з-да в США с суточной переработкой 20 тыс. *т* сланца и выработкой 2100 *м³* сланцевой смолы (СС). Печи для перегонки сланца (в кол-ве 21) вертикальные; кусковой сланец вводится снизу и продвигается вверх по печи поршневым механизмом с гидравлич. приводом; сланцевый шлак разрыхляется в верхней части печи спиральными ворошителями и выводится по желобу. Воздух вводится сверху и проходит противотоком со сланцем вниз через несколько зон; в верхней части печи воздух подогревается горячим шлаком, затем опускается в зону горения для сжигания остаточного углерода сланца; горячие продукты горения при т-ре $\sim$ 1100° опускаются в зону перегонки, где происходит отгонка летучих в-в из сланца; смесь паров СС и продуктов горения опускается дальше в зону конденсации, где она охлаждается поднимающимся свежим сланцем и выводится из печи на сепарацию. Работа печей автоматизирована. Отмечается преимущество данной системы печей: эффективный теплообмен внутри печи, что обеспечивает высокий к. п. д. (расход энергии на процесс $\sim$2% энергии, заключенной в продуктах перегонки). Для первой стадии переработки СС применено ее коксование с получением дистиллата (Д) с концом кипения 370° и выходом 79,6% от СС; CH_4 и C_2H_6, образующиеся при коксовании, используются для получения H_2 каталитич. конверсией с водяным паром; H_2 затем применяется для удаления из Д органич. соединений S, N и O известными методами гидроочистки. При полной переработке СС по этой схеме получается высококачественное дизельное и реактивное топливо для военных нужд. В варианте получения топлива для гражданского потребления СС также коксуется, а полученные при этом тяжелую и легкую фракции Д подвергают раздельно гидроочистке; очищ. тяжелую фракцию подвергают каталитич. крекингу; выход жидких продуктов по этой схеме составляет 81,5% от СС, в том числе (в %): бензина 5,07; дизельного топлива 26; сжиженных газов 3,6; мазута 1,2.

В. Кельцев

64414. **Присадки к бензинам. Дейвис** (Petrol additives. Davies C. B.), J. Roy. Inst. Chem., 1955, **79**, Oct., 513—519 (англ.)

Краткий обзор. Наилучшей антидетонационной присадкой остается тетраэтилсвинец. Для выноса свинцовистых отложений из камеры сгорания, помимо органич. галоидных соединений, эффективными оказались ароматич. фосфаты (напр., тритолилфосфат), которые, кроме того, препятствуют самовспышке. В качестве антиокислителей применяют замещ. фенолы и ароматич. амины. Библ. 19 назв.

З. Векслер

64415. **Влияние присадок на стабильность и фильтруемость реактивных топлив. Никсон, Майнор** (Effect of additives on jet fuel stability and filterability. Nixon A. C., Minor H. B.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1909—1916 (англ.)

Исследовалось влияние антиокислителей (А), деактиваторов металла и диспергирующих присадок на стабильность реактивных топлив при хранении, а также при действии высокой т-ры (230°). Для исследования применялись следующие методы: окисление при 100° в стандартной бомбе, старение при т-рах 45 и 70°, хранение в условиях пустыни, фильтруемость при обычных т-рах и испытание на забивку 5-микронного

фильтра при прокачке нагретого топлива (испытание на термич. стабильность). Критерием оценки служило кол-во образующихся растворимых и нерастворимых смол, а при высокотемпературном испытании — время до забивки фильтра и кол-во отложений. Показано, что промышленные антиокислители для бензинов — аминного и аминофенольного типа, а также триалкилфенолы не эффективны или малоэффективны при хранении реактивных топлив; при испытании товарных образцов топлив и опытных топлив, содержащих продукты крекинга, присадки второго типа оказались чаще инертными, а аминофенолы иногда оказывали проокислительный эффект, возрастающий с увеличением конц-ии. Товарные А не эффективны также и при высокотемпературных испытаниях. Испытание топлив на фильтруемость при обычных т-рах и изучение отложений показывает, что А изменяют характер нерастворимых смол. Из ~ 250 исследованных соединений подобраны А, дающие лучший эффект, чем промышленные ингибиторы. Товарный деактиватор меди (N,N'-дисалицилиден-1,2-пропандиамин) улучшает стабильность топлив в присутствии растворенной Cu, стали, содержащей Cu, но в присутствии медной поверхности он эффективен только в первое время хранения. При высокотемпературном испытании деактиватор уменьшал кол-во отложений, но время для забивки фильтра увеличивалось незначительно. Товарные диспергирующие присадки для топочных мазутов не улучшают стабильности топлив при хранении, но увеличивают время фильтрации при высокотемпературных испытаниях, за счет изменения размера частиц; они могут быть предложены как временное разрешение проблемы высокотемпературных отложений в топливе.

З. Саблина

64416. Механизм действия антиокислителей в бензине. Педерсен (Mechanism of antioxidant action in gasoline. Pedersen C. J.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1881—1884 (англ.)

Сопоставляются различные гипотезы о механизме действий антиокислителей (А) на примере окисления крекинг-бензина, причем рассматриваются только теории с применением цепного механизма и с привлечением р-ций, имеющих место в течение индукционного периода окисления бензина. Эффективность А оценивалась по длительности индукционного периода сравнительно с N,N'-ди-(*втор*-бутил)-*n*-фенилендиамина, эффективность которого принята за 100. Общепринятое объяснение действия ароматич. аминов, основанное на отрыве подвижного атома водорода, проверено сравнением дейтерированного и недейтерированного дифенил-*n*-фенилендиамина. На примере сравнения эффективности различных производных *n*-фенилендиамина показано, что эффективность их зависит от основности и пространственного расположения. А различного типа действуют по разному механизму: путем отдачи электрона пероксирадикалу, отдачей водорода пероксирадикалу, присоединением к пероксирадикалу до или после частичного окисления, а также другими еще не установленными путями.

З. Саблина

64417. Высокоскоростное фотографирование для исследования механизма процесса горения. Болл (High-speed photos reveal how end gas lives — and dies. Ball George A.), SAE Journal, 1955, 69, № 8, 48—53 (англ.)

Высокоскоростное фотографирование процесса горения в двигателе, снабженном кварцевым окошком в головке цилиндра, показывает, что холодное пламя может распространяться со сравнительно большой скоростью. Р-ции детонации сопровождаются быстрым повышением давления в цилиндре, производящим акустич. резонанс в газах.

В. Загребельная

64418. Фосфатирование и его значение для смазки. Бантё (L'évolution de la lubrification. Bencteux Michel), Mach.-outil franç., 1957, 22, № 119, 67, 69, 71, 73 (франц.)

Описано применение фосфатных покрытий металлич. поверхностей для лучшей фиксации масла или смазки, снижения износа при трении, улучшения качества изделий и снижения износа инструмента в операциях холодной обработки металлов, а также улучшения защиты против ржавления.

А. Равикович

64419. Широкое использование светлых масел. Пейтон (White oils- the oils with a thousand uses. Paton H.), Oil, 1956, 3, № 5, 16—19 (англ.)

Краткая характеристика использования в технике, медицине и с.-х. светлых (белых) масел — высокоочищ. минер. масел без цвета, запаха и вкуса.

В. Белобородов

64420. Современные направления исследовательских работ в области автомобильных смазочных масел. Денисон Г. Х., Кавана Ф. В. (Denison G. H., Kavanagh F. W.). В сб.: 4-й междунар. нефт. конгресс, 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 326—345

Краткий обзор научных исследований в области теории смазки, достижений за последние 15 лет в области смазочных масел для двигателей внутреннего сгорания и конструкций двигателей. Усовершенствование смазочных масел стало возможно, по мнению авторов, благодаря обширным работам, проведенным в нефтяных лабораториях и связанным с изучением хим. и технич. основ трения и смазки. В связи со стремлением к уменьшению уд. веса дизеля, а также бензинового двигателя требуется продолжение исследовательских работ в области изучения факторов, определяющих эксплуатационные характеристики смазочных масел. Библ. 17 назв.

Г. Марголина

64421. Новое в области масел для зубчатых передач и их испытаний. Тоул А. (Towle A.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 103—124

Описывается история создания американских и британских технич. условий на универсальные масла для зубчатых передач в основном с точки зрения удовлетворения потребностей смазки для гипоидных передач. Показано, что данные, получаемые на лабор. машинах трения, мало говорят о поведении масел в реальных условиях эксплуатации. Универсальные многофункциональные масла для зубчатых передач, применяемых для смазки гипоидных шестерен, могут подвергаться оценке лишь в натурных задних мостах при двух противоположных режимах работы — силовом и скоростном. Масла для зубчатых передач в ближайшие годы будут применяться в основном с присадками типа серно-хлорно-фосфорных и серно-хлорно-свинцовых.

Г. Марголина

64422. Смазка толкателей. Бидуэлл, Вермэр (Lifters and lubricants. Bidwell Joseph B., Vermaire Paul), SAE Trans., 1955, 63, 211—220 (англ.)

Износ толкателей и коромысел — деталей механизма газораспределения автомобильного двигателя, определяется как их конструкцией, так и качеством смазки. Установлено, что некоторые присадки к автомобильным маслам вызывают усиление усталостных явлений, вызываемых коррозией рабочей поверхности толкателей. Резкое снижение питтинга толкателей достигается путем применения масел, содержащих присадку Zn-дитиофосфат. Разработана методика 24 час. стендовых испытаний автомобильного двигателя, позволяющих оценить влияние качества масла на износ и усталостное разрушение рабочей поверхности толкателей и коромысел. С помощью этой методики, обеспечивающей хорошее совпадение с результатами

эксплуатационных испытаний, выяснено, что влияние масел одного и того же сорта на износ и питтинг указанных деталей различно, а также, что изменение вязкости масла может значительно влиять на интенсивность питтинга толкателей. При удачной конструкции толкателей эксплуатация двигателя на низкокачеств. масле не дает интенсивного износа и питтинга. А. В.

64423. **Исследование свежих и регенерированных моторных масел. Штерн** (Study on new and regenerated motor oils. Stern A. B.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **C5**, № 2—3, 157—170 (англ.)

Моторные масла с присадками (вязкость 12—14 *сст* при 99°) для тяжелых условий работы после работы в двигателях грузовых автомобилей Форд F-1, со сменой масла через 2000—3000 *км* регенерировались путем отгонки летучих и обработки отбеливающей глиной. Обычные физ.-хим. показатели и групповой состав по методу *n-d-M* регенерированных и свежих базовых масел мало отличались между собой. Установлено небольшое понижение содержания ароматич. соединений и повышение индекса вязкости у регенерированных масел. При стендовых испытаниях на двигателях и в эксплуатации регенерированные масла с добавкой присадок вели себя так же, как свежие масла. А. Равикович

64424. **Изменение дизельных масел (для работы в тяжелых условиях) при эксплуатации и его значение для смены и испытания масел. Кендалл, Ричардс** (Die Veränderung der Heavy-Duty-Dieselmotorenschmieröle im Gebrauch und deren Bedeutung für die Ölwechselpraxis und die Schmierölprüfung. Kendall N., Richards L. G., et al), Schweiz. Arch angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 8, 261—269 (нем.; рез. англ.)

Исследовались износ и степень загрязнения деталей двигателей, работавших на указанных маслах, содержащих комбинации детергентных и противоокислительных присадок щел. характера в зависимости от кол-ва присадки в масле, расхода топлива, содержания S в топливе и расхода присадки в работе, определяемой по щелочности масла, а также от периодов смены масла. Наличие S в топливе сильно увеличивает износ деталей при отсутствии присадки в масле, вследствие образования при сгорании серной и сернистой к-т, попадающих в масло. Щел. присадки нейтрализуют эти к-ты, защищая металл от износа, при этом они расходуются в повышенном размере. Приводятся многочисленные данные, подтверждающие защитное действие щел. присадок в отношении износа и загрязнения, причем это действие продолжается до тех пор, пока масло еще содержит определенное кол-во присадки. Смена масла должна производиться в сроки, соответствующие остающейся, минимально действующей конц-ии присадки. Для определения C — эффективного содержания присадки, остающейся в масле, ко времени t, авторы дают ф-лу

$$C = C_0 - k\,T\,S\,/V\,(1 - e^{-Rt/O}),$$

где C_0 начальное содержание присадки, k константа, зависящая от конструкции двигателя, T расход топлива в единицу времени, S содержание серы в топливе, V расход масла в единицу времени, O начальное маслонаполнение. М. Равикович

64425. **О стабильности компрессорных масел под давлением до 200 *ат*. Вайнштейн Г. Р., Зайченко В. Н., Али-Заде З. А., Юсуфова К. Г., Медведева Л. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-т по техн. безопасности, 1956, вып. 9, 29—44

Исследована окисляемость масел цилиндрового-2 (МЦ) и авиационного масла МК (АМ), а также парафино-нафтеновых (ПНУ) и ароматич. углеводородов (АУ), выделенных на силикагеле под давл. 100—200 *ат* и 100—200°. С повышением т-ры резко увеличивается скорость р-ции и изменяется характер окисления, в ряде случаев переходящий во взрывное самовоспламенение. При 200 *ат* процесс окисления с саморазогреванием начинается при ~ 100° для МЦ и ~ 140° для АМ, а т-ра самовоспламенения составляет для МЦ 200 и АМ 220°. ПНУ имеют т-ру самовоспламенения на 20—55° ниже, чем исходные масла. АУ не самовоспламеняются при 260°. При добавлении к маслам 10% АУ или 20% смол т-ра самовоспламенения повышается на 8—25°. Удаление из масел 2—4% смол приводило к сильнейшим взрывам обоих масел. При добавлении 1% β-нафтола к ПНУ, выделенным из МЦ, т-ра воспламенения повышается, а при добавлении к ПНУ, выделенным из АМ,— понижается. Показано различие каталитич. воздействия на окисляемость масел компонентов, входящих в состав отложений. Некоторые из них могут привести к взрывному самовоспламенению масел. Б. Энглин

64426. **Присадки к маслам. Часть I. Бонер** (Addition agents for lubricants. Part I. Boner C. J.), Petrol Engr, 1956, **28**, № 3, C53—C56, C58, C60, C62, C64—C65 (англ.)

Приводятся данные, характеризующие масштабы произ-ва присадок к топливам и маслам в США. Дается классификация присадок к маслам. Рассматриваются состав, назначение и действие противоокислительных и противокоррозионных присадок, а также ингибиторов ржавления и деактиваторов металлов. А. Виппер

64427. **Влияние строения соединений из класса шиффовых оснований на их свойства как деактиваторов металлов. Гуреев А. А., Саблина З. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 1, 110—113

Исследовалась зависимость деактивирующих свойств соединений типа шиффовых оснований от строения амина, применяемого для синтеза. Синтезировано 7 салицилиденов путем взаимодействия салицилового альдегида с анилином и с его производными диаминами и оксианилинами, у которых вторая амино- или оксигруппы находятся в различных положениях по отношению к аминогруппе. Деактивирующие свойства полученных соединений сравнивались в конц-ии 10 *мг* на 100 *мл* бензина путем окисления бензина в присутствии Cu-пластинок в замкнутом сосуде, с последующим замером кол-ва кислорода, поглощенного бензином, и анализом окисленного топлива. Показано, что эффективность деактиватора возрастает при введении в ароматич. амин оксигруппы и зависит от взаимного расположения окси- и аминогруппы, повышаясь от мета- к пара- и ортоположению. Б. Энглин

64428. **Об активных добавках в компаундированных моторных маслах. Кадмер** (Über die Wirkstoffe in legierten Motorenölen. Kadmer Erich H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 4, 89—92 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко описаны существующие вязкостные добавки и их хим. строение: полиизобутилены («опанол», «паратон», «паратак»), полиметакрилаты («акрилоид», «плексол», «вископлекс»), полиалкилстиролы. Приведены вязкостно-температурные кривые для масел различных марок SAE, а также таблицы, характеризующие влияние разных кол-в добавки на индекс вязкости масла и влияние одной и той же присадки на пологость кривой для масел различного основания. Дается критика существующей системы оценки вязкостно-температурных свойств масел. Э. Левина

64429. **Смазочный материал на основе сернистого молибдена. Прусик** (Jenseits der Leistungsgrenze der Schmiermittel. Prusik), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 16, 469—471 (нем.)

Приводится краткая характеристика смазочного ма-

териала «моликот», приготовленного на основе чистого природного MoS_2 (молибденит), применяемого в области высоких т-р и давлений, когда обычные смазочные материалы становятся нестойкими и малоэффективными. Описываются свойства MoS_2 и образуемой им пленки, границы применения, возможности комбинирования с гликолем, летучими жидкостями и смазочными маслами. М. Марголина

64430. **Растворимые масла. Гулд, Гивенс** (Soluble oils. Gould R. K., Givens R. C.), Tool Engr, 1956, 36, № 5, 104—106 (англ.)

Краткое описание эмульсионных масел, применяемых при резании металлов: состав, приготовление водн. эмульсий, условия хранения и применения. А. Равикович

64431. **Инфракрасный абсорбционный анализ в нефтепереработке. 1. Применение инфракрасного спектрофотометра. Куорендон** (Infra-red absorption analysis in the petroleum refinery. I. The application of the infra-red spectro photometer. Quarendon R.), Petroleum, 1956, 19, № 10, 363—368 (англ.)

Описан принцип работы двух основных типов приборов для ИК-абсорбционного анализа: спектрофотометров и ноль-дисперсионных анализаторов непрерывного действия. К преимуществам метода относятся экономия времени и малые кол-ва необходимого для анализа в-ва. Отмечаются некоторые трудности, связанные с данным методом определения. Разбирается применимость метода для качеств. и колич. анализа углеводородов различных типов, точность получающихся результатов и условия определения. Л. Пашковская

64432. **Применение хроматографического метода для анализа тяжелых фракций нефти. Хёлски, Бартой** (Aplicarea metodei cromatografice pentru cunoaşterea fracţiunilor grele din ţiţei. Hölszky C., Bartoi A.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 2, 82—86 (рум.; рез. русск., нем.)

Описаны результаты, полученные при хроматографич. анализе масляных фракций нефти. Указано, что при кольцевом анализе фракций, полученных хроматографич. методом, можно получить более интересные и полезные результаты, чем при анализе соответствующих масел. И. Р.

64433. **Уточнение в методике определения температур помутнения и застывания нефтепродуктов. Синирамед, Джирелли** (Precisazione sulla determinazione del punto di intorbidamento e di scorrimento. Siniramed C., Girelli A.), Riv. combust., 1956, 10, № 5, 343—346 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Уточняется вопрос о порядке переноса пробирки с испытуемым продуктом из одной бани в другую при определении т-р помутнения и застывания по стандартным методам. В. Щекин

64434 Д. **Нефти Южного Тимана (условия и характер их превращения). Желудев А. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН СССР, Воронеж, 1957

64435 Д. **Влияние очистки на стабильность энергетических масел. Калантар Н. Г.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1957

64436 П. **Фракционирование нефтей и аналогичных продуктов** (Procédé de fractionnement de pétrole brut et matières analogues) [Gesellschaft für Forschung und Patentverwertung]. Франц. пат. 1116336, 7.05.56

Фракционирование нефти, нефтяных фракций и нефтепродуктов проводят хроматографич. адсорбцией, предпочтительно без добавления р-рителей на одном адсорбенте, слои которого имеют зерна различной величины, или в колонне с чередующимися слоями различных адсорбентов, из числа которых один или несколько являются ионнообменными в-вами. По окончании адсорбции каждый слой адсорбента по отдельности извлекают подходящим р-рителем, который затем регенерируют. Кол-во адсорбента рассчитано так, чтобы весь продукт оказался поглощенным. Примеры адсорбционных колонн: А) 55 *мм* Al_2O_3; 15 *мм* $CaCO_3$ I; 25 *мм* $CaCO_3$ II (I и II указывают на различную величину зерна); 10 *мм* $CaCO_3$ I; 25 *мм* $CaCO_3$ II; 27 *мм* Al_2O_3; 25 *мм* $CaCO_3$ I. На входе и выходе помещают слои стеклянной ваты; Б) 30 *мм* SiO_2; 25 *мм* $CaCO_3$; 20 *мм* Al_2O_3; 10 *мм* SiO_2; 35 *мм* $CaCO_3$; 7 *мм* SiO_2; 68 *мм* $CaCO_3$. Е. Покровская

64437 П. **Способ каталитической конверсии. Риблетт** (Process for catalytic conversion. Riblett Karl W.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Канад. пат. 518049, 1.11.55

Предложено усовершенствование экзотермич. каталитич. процесса, в котором газообразные реагенты пропускаются через плотный псевдоожиженный слой измельченного катализатора (К) при строгом температурном контроле, обеспечивающем достаточное, но не полное превращение. Газообразный поток, выводимый из зоны, содержит непрореагировавшие исходные газы и продукты р-ции, наряду с увлеченными частицами К. Усовершенствование предназначено для предотвращения протекания неконтролируемых экзотермич. р-ций в выведенном из зоны потоке в присутствии К. В псевдоожиженный слой К добавляется инертное твердое в-во (ИВ) в тонко дисперсном состоянии, обладающее значительно меньшими скоростями осаждения, чем К. Поэтому частицы ИВ аккумулируются в верхней части, а частицы К в нижней части зоны. Газовый поток выводится из зоны с такой скоростью, чтобы в нем содержались частицы только ИВ, но не К. В дополнение к системе охлаждающих поверхностей ввод ИВ служит для строгого контроля т-ры в псевдоожиженном слое. ИВ отводится из верхней части зоны и по стояку возвращается в ее нижнюю часть. Н. Кельцев

64438 П. **Удаление золы из углеводородных фракций путем промывки водой. Уинклер, Каулакис** (Deashing hydrocarbon oils by water washing. Winkler Raymond W., Kaulakis Arnold (F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США, 2728714, 27.12.55

Для непрерывного удаления водонерастворимых примесей (металлов и их соединений) из сырья для каталитич. крекинга (напр., газойля) или других углеводородных материалов, 1—2 вес. ч. сырья контактируют с 1 вес. ч. воды в зоне смешения при давл. 0,4—0,7 *ат*, а затем разделяют полученную смесь благодаря разности удельных весов на два слоя — углеводородный и водн. (который может содержать ~3% масла). Скорость осаждения может составлять 2—20 *л/мин* на 1 *м*² поверхности. Водн. слой из зоны разделения можно частично возвращать в процесс. Приведена технологич. схема установки. И. Рожков

64439 П. **Способ улучшения качества горючего за счет повышения октановых чисел и (или) получения ароматических углеводородов дегидрированием под давлением водорода в присутствии рениевых катализаторов. Хуммель** (Verfahren zur Verbesserung von Treibstoffen zwecks Erhöhung der Oktanzahl und/ /oder Gewinnung von Aromaten durch ihre Druckwasserstoffdehydrierung in Gegenwart von Rhenium-Katalysatoren. Hummel Hans) [VEB Kombinat «Otto Grotewohl»]. Пат. ГДР 11796, 9.07.56

Дегидрирование углеводородов под давлением водо-

рода проводят в присутствии Re или его соединений на активном глиноземе с добавкой галоидов или окислов щел.-зем. металлов, при парциальном давлении H_2 10—70 *ати* и т-ре > 350°. Фракцию горючего (100—180°) с содержанием ароматич. углеводородов 14% и октановым числом (ОЧ) 53 дегидрировали при 475—500° и давл. 50 *ати*. ОЧ повысилось до 71, а содержание ароматич. углеводородов до 49%. Катализатор — соль Re с содержанием Re 3 *г/л*, нанесенная на активный глинозем, с добавкой 0,3% F и 0,1% MgO. Перед употреблением катализатор восстанавливали H_2 при 475°. Re-катализаторы способствуют помимо преимущественного образования ароматич. углеводородов из парафинов, также изомеризации *н*-парафинов в большей степени, чем Pt-катализаторы. Сернистые соединения не влияют на активность катализатора. И. М.

64440 П. Стабилизированные композиции котельного топлива. Бисуэлл (Stabilized fuel oil compositions. Biswell Charles B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2696427, 7.12.54

Углеводородное дистиллатное котельное топливо стабилизируется против ухудшения цвета и осадкообразования, вызываемых наличием крекинг-компонентов, добавлением 0,0005—0,05 вес. % ингибитора триаминофенола, имеющего ф-лу (I), где Am — амино-

$$HOC = C(CH_2Am)\,C(R') = C(CH_2Am)\,C(R){-}C(CH_2Am) \quad I$$

группа, в которой заместителями являются метильные, этильные радикалы или 2-валентные тетраметиленовые и пентаметиленовые радикалы, соединенные с азотом и образованием гетероциклич. кольца, а R и R′ — водород, метил или этил. З. Сабтина

64441 П. Очистка бензина. Кит (Gasoline refining. Keith Percival C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2707700, 3.05.55

Для удаления смолообразующих составных частей из бензиновых фракций, содержащих > 20—30% олефинов и до 2% диолефинов, сырье гидрируют при 427—496°, парц. давлении H_2 3,5—22,7 *кг/см²* и объемной скорости 0,5—5,0 в 1 час. В качестве катализатора применяется активированная или неактивированная Al_2O_3. При этом диолефины полностью гидрируются, а содержание олефинов в бензине почти не изменяется. В результате очистки октановое число бензина не уменьшается, а склонность к окислению и смолообразованию резко снижается (октановое число исходного и полученного бензина равно 80, исследовательский метод без ТЭС). И. Рожков

64442 П. Способ каталитического обессеривания углеводородов. Хайд, Портер, Уиттен (Procédé pour la désulfuration catalytique d'hydrocarbures. Hyde J. W., Porter F. W. B., Witten L. B.) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.]. Франц. пат. 1110822, 17.02.56

Каталитическое обессеривание углеводородов в присутствии H_2, а также путем автофайнинга, проводят при повышенных т-ре и давлении с Co-Mo-катализатором (К), содержащим F. В проходящий через К продукт добавляют соединение F, напр. CCl_2F_2 (I) или *трет*-C_4H_9F, реагирующее с К в условиях р-ции обессеривания, причем содержание F в К повышается до величины, обеспечивающей активность К (> 1 вес. %). Одновременно достигается равномерное содержание F в слое К по глубине. Соединение F можно добавлять небольшими порциями к жидкому сырью, его парам или к рециркулирующему газу в течение всего цикла или только в начальный период. Пример: Co-Mo на Al_2O_3 обрабатывали, применяя I в реакторе под повышенным давлением, после чего содержание F в К составило 3,4 вес. %. На этом К проводили автофайнинг кувейтского газойля, содержащего 1,21 вес.% S, при добавлении 0,009 вес.% I, в условиях: 415°, 7 *кг/см²*, скорость 2 *л* жидкого сырья на 1 *л* К в час. К регенерировали обжигом в смеси N_2 и воздуха так, чтобы т-ра была < 565°. После 22 циклов активность К не изменилась: для всех циклов содержание S в обессеренном газойле составило после 50 час. работы 0,03—0,05%, после 200 час. 0,36—0,40%. После 22 циклов содержание F в слое К на разных глубинах находилось в пределах 2,00—2,53%. А. Равикович

64443 П. Способ обработки кислого гудрона, образующегося при очистке легких нефтепродуктов. Накагава (石油類殊に輕質油溜分精製の際生ずる廢酸スラッヂの處理法・ 中川明), [東亞燃料工業株式會社, Тоа нэнрё когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6881, 23.10.54

К 100 ч. PbS, полученного в результате очистки бензинов докторским р-ром (ДР) и содержащего 40% нефтепродукта и воды, добавляют 144 ч. воды и обрабатывают (порциями) 77 ч. жидкого гудрона от очистки керосина H_2SO_4. Смесь перемешивают до прекращения выделения H_2S, добавляют 200—300 ч. воды и снова перемешивают при 30°, после чего верхний слой нефтепродукта удаляют. Осадок $PbSO_2$ отфильтровывают и 2,3 ч. его смешивают с отработанным ДР и перемешивают с NaOH и воздухом при 50°; при этом ДР не регенерируется. Э. Тукачинская

64444 П. Выделение кислородных соединений из их смесей с углеводородами (Process for the separation of oxygen-containing compounds from their mixtures with hydrocarbons) [Ruhrchemie A.-G., Lurgi Ges. für Wärmetechnik]. Англ. пат. 736404, 7.09.55

Кислоты и сложные эфиры, содержащиеся в спирто-углеводородных смесях (напр., получаемых при гидрировании CO), нейтрализуются и омыляются путем обработки NaOH в избытке ≤20% против теоретич. при повышенных т-ре и давлении, при которых не происходит заметного испарения смеси. Омыление желательно вести в присутствии одного или нескольких спиртов, содержащих 2—5 атомов C в молекуле. Осаждающиеся окислы металлов отделяются фильтрованием (примесь металла образуется из катализатора или из материала реактора). Щел. водн. слой, содержащий водорастворимые спирты, отделяется от верхнего углеводородного слоя при т-ре омыления и при охлаждении разделяется на два слоя: верхний, содержащий высшие спирты, и нижний водн. слой, который для выделения водорастворимых спиртов может быть перегнан. Находящиеся в углеводородном слое олефины могут быть использованы для оксосинтеза; спирты, не растворимые в воде, могут быть отделены от углеводородов селективной экстракцией или азеотропной перегонкой, а ненасыщ. спирты и кетоны прогидрированы в насыщ. спирты. Соли жирных к-т, содержащиеся в водн. слое, могут быть выделены упариванием. В. Щекин

64445 П. Стабилизация углеводородных дистиллатов. Томпсон (Stabilization of hydrocarbon distillates. Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2734814, 14.02.56

Для стабилизации углеводородных фракций с т-рой начала кипения 148° и ниже и т-рой конца кипения 232—315° и выше (напр., жидкого топлива), склонных к ухудшению цвета и образованию осадка при хранении, вводят небольшие кол-ва (0,02—0,05%) нитро-, нитрогидро-, нитродигидро-, нитротетрагидро-, нитрогексагидропиримидина или двузамещ. нитропиримидина, в которых заместителями служат алкильный и циклоалкильный радикалы; применяют 1,3-дициклоалкил-, 1,3-диалкил-, 1,3-дициклогексил-, 1,3-диоктил- и 1,3-диизопропил-5-нитро- 5-метилгексагидропиримидин, 1,3-диизопропил-5-нитро-5-этил- и 1,3-дигексил-5-нитро-5-пропилгексагидропиримидин. Б. Шемякин

64446 П. Битумная эмульсия. Т о м и т а, М а с у д а, Т о р и и, И н а г а к и (混合用瀝青乳劑の製造法・富田一郎，増田久仁男，鳥居敏彦，稲垣健三). Японск. пат. 1592, 26.03.54

К обычной битумной эмульсии прибавляют ~ 2% крови животных, содержащей 1% тимола.

Э. Тукачинская

64447 П. Пористый асфальт. С у д з у к и (アスファルト多泡體製造法 鈴木信一). Японск. пат. 444, 27.01.55

Смесь окисленного битума (100 ч.), гидрированной смолы (50 ч.), CH_3OH (20 ч.), $H_2C_2O_4$ (10 ч.) и $CaCO_3$ (30 ч.) выливают в форму и дают затвердеть, р-ритель удаляют под вакуумом 200—500 *мм* рт. ст. Пористость продукта 70%.

М. Пасманик

64448 П. Способ получения ацетилена из газовых смесей. К о н а м и, Н и с и о к а (低濃度アセチレンガスよりアセチレンガスを回收する方法・小南次夫，西岡謙一) [倉敷レーヨン株式會社, Курасики рэйон кабусики кайси]. Японск. пат. 6419, 9.10.54

Смесь (вес. ч.) CH_3COOH 50, $CH_3COOCH{=}CH_2$ 48 и CH_3CHO 2 нагревают в ректификационной колонне (РК). Нереагировавшая CH_3COOH (50 ч.) собирается на дне РК. Пары $CH_3COOCH{=}CH_2$ и CH_3CHO, собирающиеся в верхней части РК, проходят через конденсатор (К). Конденсат снова поступает в РК, а несконденсировавшиеся пары направляются во 2-й К при −5° для конденсации смеси (I) 48 ч. $CH_3COOCH{=}CH_2$ и 2 ч. CH_3CHO. Одновременно 1 ч. C_2H_2 (чистота 80%) подают во 2-й К для поглощения C_2H_2 смесью I при 0°; 0,2 ч. непоглощенных газов (примеси к C_2H_2) удаляют. Смесь I, содержащую C_2H_2, нагревают во 2-й РК, и на дне собирают 48 ч. $CH_3COOCH{=}CH_2$. Смесь C_2H_2 и паров CH_3CHO из верхней части 2-й РК подают в конденсаторы, аналогичные первому и второму К. Выделяют 2 ч. CH_3CHO (с содержанием 0,075 ч.) и 0,725 ч. C_2H_2 (чистота 98%). 1 объем I, CH_3CHO и $CH_3COOCH{=}CH_2$ при 0° поглощает соответственно 17,3, 12,5 и 13,2 объемов C_2H_2.

Э. Тукачинская

64449 П. Смазочноохлаждающие масла, применяющиеся при механической обработке металлов: резании, шлифовке, сверлении и т. д. Б л а з е р, Р о г н е р (Kühl-, Schneid-Schleif- und Bohröle. B l a s s e r B r u n o, R o g n e r H a n s) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919964, 8.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7818 (нем.)]

Предлагаются жидкости, состоящие из водн. эмульсий нерастворимых в воде органич. р-рителей, полученных эмульгированием в воде твердых комплексных соединений мочевины и указанных р-рителей с предварительным, одновременным или последующим введением в эмульсию обычных металлоочищ. средств, напр. щел., нейтр. или кислых агентов, эмульгаторов, стабилизаторов и т. д.

Б. Энглин

64450 П. Смазочно-охлаждающие масла, применяемые при шлифовке металла, содержащие пирофосфатидную кислоту и серу. Д ж о н с т о н (Grinding oil containing pyrophosphatidic acid and sulfur. J o h n s t o n H a r o l d W.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2737495, 6.03.56

Смазочно-охлаждающие композиции (удлиняющие срок службы шлифовальных кругов и предотвращающие появление цветов побежалости на металле), представляющие собой смесь (вес. %): ⩾88 минер. масла с вязкостью 32—65 *сст* при 38°; 0,5—10 пирофосфатидной к-ты ф-лы $[(C_{17}H_{33}COO)_2CHC_2H_4OP(O)(OH)]_2O$ и 0,25—3,0 растворенной S. Масляная основа готовится предпочтительно смешением 53—95 вес. % масла с вязкостью ⩽20 *сст* при 38° и 47—5 вес. % брайтстока с вязкостью 425—1300 *сст* при 38°; она должна составлять ⩾90% масла в композиции. Напр., 70 ч. нефтяного масла обычной очистки с вязкостью 14 *сст* при 38° с растворенной в нем S в кол-ве 0,56 ч. смешивают с брайтстоком (вязкость 32 *сст* при 99°) и 2 ч. пирофосфатидной к-ты. Порядок введения компонентов не имеет значения.

Э. Левина

64451 П. Фильтр для масла. Б е н д е р (Oil filter. B e n d e r L e o n W.). Пат. США 2732075, 24.01.56

Предложено устройство патронного фильтра для очистки масел в двигателях внутреннего сгорания. Цилиндрич. патрон с конич. верхней частью вставлен в кожух, который он разделяет при помощи фланца на верхнюю и нижнюю камеры. Боковая поверхность патрона, находящаяся в верхней камере, и днище патрона перфорированы. Внутри патрона свободно вставлен обычный фильтрующий элемент. Нефильтрованное масло подводится к нижней камере и по трубопроводу, проходящему через фланец, попадает в верхнюю камеру и далее в патрон. Отфильтрованное масло выходит из нижней камеры. Предусмотрена разборка фильтра для очистки от шлама и замены патрона.

В. Белобородов

64452 П. Смазочный материал. С и б а, И к э н о, К и т а м у р а, С а т о (油性優れたる水溶性潤滑油劑の製法・芝時孝,池野欽三，北村晴吉,佐藤幸三). Японск. пат. 6883, 23.10.54

Патентуется масляная композиция, состоящая из 300 *г* китового жира, содержащего 50% сульфированных и хлорированных (10% Cl) продуктов, 700 *г* алкилбензолсульфоната Na (45% активных ингредиентов) и 300 *г* $C_6H_3Cl_3$.

Э. Тукачинская

64453 П. Композиция минерального масла, содержащая аминокислоты или их соли. С м и т, К а н т р е л л, П и т е р с (Mineral oil compositions containing amidic acids or salts thereof. S m i t h H e r s c h e l G., C a n t r e l l T r o y L., P e t e r s J o h n G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2699427, 11.01.55

Композиция состоит из минер. масла и небольшого кол-ва ингибитора коррозии общей ф-лы $Z[(-OC{=}O)X(O{=}C-NRCH_2NR'R'')]_n$, где $OC-X-CO$ представляет ацильный остаток дикарбоновой к-ты, способный образовать циклич. кислотный ангидрид, R и R′ — ациклич. алифатич. радикалы, имеющие ⩾ 8 атомов C, циклоалкильные, арильные, алкарильные или аралкильные радикалы; R″ — водород или один из перечисленных радикалов, Z — водород или солеобразующий радикал, *n* — целое число, равное валентности соединения, представляемого Z.

А Чочиа

64454 П. Масло для цилиндров. В а г е н е р, М а р к в е р т (Zylinderschutzöl. W a g e n e r K u r t, M a r k w e r t E r i c h) [Deutsche Shell A.-G.]. Пат. ФРГ 920319, 18.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4499 (нем.)]

На основе машинного масла готовится масло, служащее для дополнительной смазки при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания. Оно содержит (в %): до ~10 нейтрализуемых к-тами добавок, как гидроокиси, основные фосфаты и подобные им соли Na, K и NH_4; 0,5—10 триэтаноламина и ~2—50 тетрагидронафталина; до 10 кол. графита. Далее может быть добавлено 30—50% безводн. спиртов (этиловый, метиловый, амиловый), а также тетраэтилсвинец (карбонил железа, трифенилметил, трифенилметилдифениламин) и 5% Mg-, Ca или SrF_2.

Г. Марголина

64455 П. Смазочная композиция. М и к е ш к а, К о е н (Lubricating oil composition. M i k e s k a L o u i s A., C o h e n C h a r l e s A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716088, 23.08.55

Улучшенный смазочный состав представляет собой минер. смазочное масло и 0,1—10 вес.% от него (более точно 3%) добавки для улучшения моющих свойств масла — нафтенистого сульфоната Ca (не содержащего ароматич. соединений), полученного из олефина с мол. в. 450—600. Последний образуется из

бесцветного нафтенистого масла, не содержащего ароматич. углеводородов, путем хлорирования при т-ре $<100°$ не более, чем 0,5 молями Cl на 1 моль углеводорода, с последующим отщеплением HCl.

Е. Покровская

64456 П. Смазочные материалы для сверхвысоких давлений. Спроул, Кинг (Extreme pressure lubricant. Sproule Lorne W., King Laurence F.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 510217, 15.02.55

Предложена смазочная композиция для сверхвысоких давлений, состоящая из $\sim$ 80—82,5 вес.% минер. смазочного масла, $\sim$ 10% сульфированного, или обработанного сернистым P жирного масла, напр. спермацетового, $\sim$ 5% хлорированного углеводорода, содержащего $\sim$40% Cl (средний мол. вес углеводорода как у керосина), напр. хлорированного парафина и 2,5—5% нафтената Mn.

Е. Покровская

64457 П. Смазочный материал. Симпо (減磨剤・新保晴三). Японск. пат. 1584, 26.03.54

К смеси 32 ч. смазочного масла, 30 ч. порошкообразного графита и глёта с размером частиц $\leqslant$150 меш. добавляют 8% слюды ($\leqslant$150 меш.).

Э. Тукачинская

64458 П. Метод и аппаратура для производства консистентных смазок. (Procédé et installation pour la fabrication des graisses minerales) [Soc. An. Francaise pour la Separation, l'Emulsion et le Melange]. Франц. пат. 1099549, 6.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, 3, 482 (франц.)]

В смеситель непрерывного действия насосами-дозаторами подаются в определенных соотношениях компоненты мыла, которые после частичного омыления переводятся в последовательно расположенные аппараты непрерывного действия для растирания и эмульгирования. В смеситель или в эмульгатор затем вводится определенное кол-во масла для получения консистентной смазки. Обычно в одном или в нескольких аппаратах производится рециркуляция части обрабатываемых материалов для обеспечения хорошего эмульгирования.

Г. Марголина

См. также: Каталитические превращения углеводородов и их смесей 63120. Общие вопросы 64459. Анализ нефтепродуктов 63811. Хим. переработка нефти и газа 64461, 64462, 64466. Процессы и оборудование нефтяной пром-сти 65253, 65348. Применение углеводородных газов в азотной пром-сти 63896

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

64459. Химическая промышленность на основе карбида кальция. Части III, IV. Орими (カーバイド化學工業の再檢討・第3回・折美僊), プラスチックス・Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 8, 48—56 (японск.)

III. Рассмотрена взаимосвязь между нефтехимией и химией ацетилена. Сравнена себестоимость ацетилена, получаемого из карбида кальция и из природного газа (методами Саксе, Вульфа и Шоха). Освещен вопрос об ацетилене как сырье для промышленности пластич. масс.

IV. Рассмотрено применение ацетилена для получения уксусного ангидрида и хлорвинила. Даны перспективы развития производства карбида кальция в Японии.

В. Иоффе

64460. О силиконах XXXIV. Тетракис-(триметилсилокси)-силан — новый выделенный метилсилоксан. Сливинский (Über Silikone. XXIV. Tetrakis-(trimethylsiloxy-)silan, ein neues definiertes Methylsiloxan. Sliwinski S.), J. prakt. chem., 1955, 2, № 4, 243—249 (нем.)

При фракционировании 15 *кг* жидкого продукта согидролиза $SiCl_4$ и $(CH_3)_3SiCl$ на колонке с насадкой и большим флегмовым числом было выделено 250 *г* фракции с т. кип. 220,4°/152 *мм*, $n^{20}D$ 1,3888; d_4^{20} 0,866. Эта фракция представляет собой $Si[OSi(CH_3)_3]_4$ (I), который является изомером ранее описанного в-ва ф-лы $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3Si(CH_3)_3$ и первым членом полимергомологич. ряда ф-лы $(CH_3)_3SiO\{Si[OSi(CH_3)_3]_2\}_nSi(CH_3)_3$. I имеет вязкость (при 20°) 3,41 *сст*, т-ру вспышки (по DIN 53661) 83° и температурный коэф. вязкости 0,51. При действии на I 96%-ной H_2SO_4 выпадет белый осадок, нерастворимый в избытке к-ты, который представляет собой кремневую к-ту или высокополимерные в-ва с малым содержанием CH_3-групп. Высшие члены полимергомологич. ряда не были выделены, так как при дальнейшем фракционировании наблюдается разложение продукта.

А. Жданов

64461. Производство химических продуктов прямым окислением углеводородов. Пауэрс (в подл. Поуерс Е. Т.) (Powers). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 57—68

Обзор каталитич. и некаталитич. процессов окисления углеводородов нефти и природных газов в CH_3OH, C_2H_2, HCN, газовую сажу, C_2H_4, CH_3COOH, C_3H_6 и др., а также окисления циклогексана в адипиновую к-ту. Приведены данные о влиянии т-ры, соотношения реагентов и давления при окислении C_3H_8 и новые данные об окислении C_4H_{10} воздухом при 100—700°. Библ. 21 назв.

Ю. Голынец

64462. Производство растворителей из нефтяного сырья. Рисселада, Версхор (Enige aspecten van de fabricage van oplosmiddelen op basis van aardolie. Risselada T. F., Verschoor H.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 51, Ch. 81 — Ch. 85 (гол.; рез. англ.)

Обзор произ-ва органич. р-рителей на основе низших олефиновых углеводородов. Подробно описан процесс и приведена схема произ-ва *изо*-C_3H_7OH с регенерацией H_2SO_4. Приведены экономич. данные.

И. Р.

64463. Карбоксилирование некоторых алифатических хлорангидридов. Камбара, Ямадзаки, Кадзи, Оикава (脂肪酸鹽化物のカルボキシル化反應・神原周, 山崎升, 加地昭夫, 及川利幸), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 9, 652—654 (японск.)

Хлоргидрид C_2H_5COOH, *н*-C_3H_7COOH, *изо*-C_3H_7COOH и гексагидробензойной к-ты (т-ра кипения, при 15 *мм* 77—78, 5°, 102—103,5°, 91—93° и 74—74,5°, соответственно) обрабатывают 24 или 40 час. эквимолярным кол-вом $(COCl)_2$ в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ при т-ре водяной бани. Скорость р-ции карбоксилирования хлорангидридов с помощью $(COCl)_2$ зависит от строения углеводородного остатка хлорангидрида и меняется в следующем порядке: третичный > вторичный > первичный.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 13, 8816g.

K. I.

64464. Получение ацетонитрила из уксусной кислоты и аммиака с электро-экзотермическим катализатором в паровой фазе. Такэда, Конака, Сугита (酢酸とアンモニアより觸媒を發熱體とする內熱式氣相反應によるアセトニトリルの製造研究・武田健一, 小中隆盛, 杉田實男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 1, 75—76 (японск.)

Синтез CH_3CN из NH_3 и CH_3COOH проводят пропусканием смеси газов через трубку, наполненную адсолем (дегидрирующий агент) (I) и активированным углем, брикетами из смеси порошков I и C, или смеси порошков I и графита, нагреваемую до 500° электрич. током, проходящим между электродами из нержавею-

щей стали, соприкасающимися с обоими концами наклонной трубки. Выход CH_3CN 81,5%, тогда как наилучший выход с исследованными смешанными катализаторами 80,5% (в случае брикетов из 6 ч. I и 4 ч. графита). Наблюдается образование некоторых кол-в CH_3COONH_4 и CH_3CONH_2. Приведена схема установки.
Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 10833. К. I.

64465. **Роль галоидных соединений фосфора в органическом синтезе. Макелл** (The role of phosphorus halides in organic synthesis. Machell G.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 385, 107—112 (англ.)

Обзор применения соединений общих ф-л PX_3, PX_5, POX_3 и PSX_3 (X — галоид) в органич. синтезах. Библ. 39 назв. В. Уфимцев

64466. **Бензол. Тифуку** (ベンゾール・地福重人) 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 12, 52—58 (японск.)

Обзор методов произ-ва C_6H_6 из каменноугольной смолы и нефтепродуктов. Приведен ряд технологич. схем. С. Петрова

64467. **Разделение смеси крезолов фракционированной экстракцией растворителем. Компир, Райленд** (Cresol separation by fractional solvent extraction. Compere Edgar L., Ryland Ada), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 8, 1682—1686 (англ.)

Приведена конструкция стеклянного экстрактора для многоступенчатой экстракции. Аппарат состоит из ряда взаимозаменяемых элементов, каждый из них представляет собой небольшой смеситель. Описана методика работы, приведены эксперим. и расчетные данные, хорошо совпадающие между собой. При экстракции бензольного р-ра (0,052 *M* по *n*-крезолу и 0,05 *M* по *м*-крезолу) в 33-ступенчатом экстракторе C_6H_6 и 0,025 *M* буферным фосфатным р-ром (pH 10,8) удалось получить бензольный р-р, содержащий 95% взятого *n*-крезола и буферный р-р, содержащий 74% взятого *м*-крезола. Б. Фабричный

64468. **Реакции алкилфенолов над катализаторами крекинга. I. Сравнение катализаторов и изучение условий реакции. II. Изомерный состав продуктов, получаемых из соединений ряда фенола. Гивен** (Reactions of alkylphenols over cracking catalysts. I. Comparison of catalysts and study of reaction conditions. II. Isomeric composition of the products from a series of phenols. Given P. H.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 4, 172—182; 182—193 (англ.)

I. При 320—450° крезолы (I) подвергаются быстрому диспропорционированию и изомеризации над $SiO_2—Al_2O_3$, $SiO_2—ZrO_2—BeO$ и другими катализаторами (К) крекинга; т. е. эти р-ции у I идут с удовлетворительными скоростями при т-рах на 80—130° ниже, чем у метилбензолов. В случае необходимости добавляют небольшое кол-во водяного пара к парам I для уменьшения потерь фенолов в форме осадков на К и продуктов, не содержащих ОН-групп. Превращение I в C_6H_5OH и ксиленолы (II), приближаясь к равновесию, ограничивается величиной $\sim$20%. В условиях, когда величины превращения низки, диспропорционирование *n*-$CH_3C_6H_4OH$ на $SiO_2—ZrO_2—BeO$-катализатора протекает по ур-нию 1-го порядка. Указанные К отравляются для всех р-ций Na-ионами и небольшими кол-вами ароматич. оснований; это показывает, что р-ции, как и для углеводородов в аналогичных условиях, протекают на кислых группах К.

II. При р-ции I и II над $SiO_2—Al_2O_3$-катализатором при 380°, некоторые изомеры преобладают или показывают тенденцию к повышению их конц-ии в получаемых продуктах, так как они образуются в результате диспропорционирования и изомеризации, независимо от исходных в-в. В качестве таких продуктов образуются *м*-$CH_3C_6H_4OH$, 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3OH$, 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3OH$, а также 2,3,5-$(CH_3)_3C_6H_2OH$, выделенный в отдельных случаях. Этилфенол при 380° теряет C_2H_5-группу, подвергаясь примерно в равной степени диспропорционированию, крекингу и частичной изомеризации. Алкилфенолы реагируют с C_6H_6 над К крекинга с переносом алкильной группы; при этом нормальное диспропорционирование алкилфенолов сильно подавляется. Равновесие между C_6H_5OH, I и II с обеих сторон приближается к пределу, определяемому константой равновесия диспропорционирования I, имеющей наиболее вероятную величину $K_p \sim 0,5$ (принимается, что I и II в пределах каждой группы находятся в равновесии между собой). Не содержащие ОН-групп продукты образуются в небольшом кол-ве из фенолов в качестве побочных продуктов и представляют смесь алкилбензолов, диариловых эфиров, ксантеновых производных и антрацена. Описана применяемая аппаратура, методы анализа и результаты отдельных опытов. В. Уфимцев

64469. **О получении некоторых органических соединений, обладающих анизотропно-жидкой фазой. Богословский Б. М.**, Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-т, 1956, 18, 99—103

Изучены методы синтеза 4-метоксикоричной к-ты (I), 4,4'-дибензальбензидина (II), 4,4'-дианизальазина (III), 4,4'-ди-(ацетоксибензаль)-азина (IV), 4,4'-ди-(бензоилоксибензаль)-азина (V), 4-анизальаминоазобензола (VI), этилового эфира 4,4'-азоксибензойной к-ты (VII), холестерилбензоата (VIII) и Na-соли гидрокоричной к-ты (IX) — в-в, обладающих анизотропными свойствами в жидкой фазе и способностью сохранять эти свойства в широком интервале т-р. Смесь 21 *г* анисового альдегида (X), 34 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 12 *г* безводн. CH_3COONa нагревают 8 час. (180°), подщелачивают р-ром соды и отгоняют избыток X с водяным паром. Остаток обесцвечивают углем и подкисляют конц. HCl по конго, получают I, выход 80%, т. пл. 168° (из воды), т-ра превращения 184,5°. Смешивают 52 *г* бензальдегида в 100 *мл* спирта со спирт. р-ром 46 *г* бензидина (40—50°). Через 1 час ($\sim$20°) выделяют II, выход 92%, т. пл. 233—234° (из CH_3OH), т-ра превращения 254—255°. К р-ру 25 *г* гидразинсульфата, в 500 *мл* воды, нейтрализованному содой, прибавляют 53 *г* X и через 2 часа выделяют III, выход колич., т. пл. 160° (из бал.), т-ра превращения 180°, 41 *г* 4-оксибензальдегида вносят в р-р 13,5 *г* NaOH в 1000 *мл* воды, к этому р-ру прибавляют р-р 18 *г* хлоргидрата гидразина и 13,5 *г* NaOH в 500 *мл* воды, смесь перемешивают 3 часа, подкисляют разб. CH_3COOH и выделяют 4,4'-ди-(оксибензаль) азин (XI), выход колич., т. пл. 267—268°. XI кипятят 2 часа с $(CH_3CO)_2O$ [1 *г* XI — 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$], получают IV, выход 62%, т. пл. 186°, т-ра превращения 192°. К р-ру 9 *г* XI в 300 *мл* воды прибавляют 9 *г* KOH, затем 10,5 *г* C_6H_5COCl, после 10 мин. взбалтывания получают V, выход 9 *г*, т. пл. 227° (из CH_3OH), т-ра превращения 290°. Р-р 6,9 *г* X в 40 *мл* спирта прибавляют к р-ру 100 *г* 4-аминоазобензола в 125 *мл* спирта, смесь нагревают 15—20 мин., отгоняют ²/₃ спирта и выделяют VI, выход 14,4 *г*, т. пл. 151—152° (из сп.), т-ра превращения 180—182°. К р-ру 20 *г* 4-нитробензойной к-ты и 5 *г* NaOH в 100 *мл* воды прибавляют р-р арсенита Na (34 *г* As_2O_3, 41 *г* NaOH в 350 *мл* воды), смесь нагревают (3 часа, 70°), прибавляют 700 *мл* воды, подкисляют конц. HCl и получают 4,4'-азоксибензойную к-ту (XII), выход 71%, т. пл. 240° (разл.). Р-р 17 *г* XII, 5 *г* NaOH в 300 *мл* воды вливают в р-р $AgNO_3$ в 20 *мл* воды, смесь кипятят и выделяют Ag-соль XII, которую сушат в темноте, выход 94,3%. 28 *г* Ag-соли XII и 30 *г* C_2H_5J вносят в 100 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 2 часа, отделяют AgJ и из фильтрата получают VII, выход 67,7%, т. пл. 113,5° (из сп.), т-ра превращения 120,5—121°. К р-ру 4 *г*

холестерина в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 25—30 *г* C_6H_5COCl и 10 *мл* 10%-ного р-ра соды, смесь нагревают 3 часа, отгоняют воду и $CHCl_3$, остаток кипятят с 500 *мл* воды с добавкой NH_3, выделяют **VIII**, выход 3,5 *г*, т. пл. 148—149° (из сп.-эф.) и т-ра превращения 178—179°. Из 28,5 *г* гидрокоричной к-ты и 4,6 *г* Na получают **IX**, выход колич., т. пл. 270°, т-ра превращения 324°. В. Шведов

64470 П. Способ получения 1,5-гликолей, содержащих эфирные группы. Нинбург (Verfahren zur Herstellung Äthergruppen enthaltender 1,5-Glykole. Nienburg Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941667, 19.04.56

На р-ры α-алкилакролеинов в избытке спирта действуют при т-ре от —5 до +30° без добавки воды небольшим кол-вом алкоголята щел. металла и реакционную смесь после нейтр-ции подвергают каталитич. гидрированию над Ni, Co или Cu, предпочтительно в виде скелетных катализаторов (К) или же в присутствии щел.-зем. металлов на носителях. Т-ра р-ции и давление H_2 зависят от применяемого К и подлежат предварительному определению; в случае скелетного Ni р-цию проводят при 120° и давлении H_2 200 *ат*. Получаемые после отделения К и отгонки непрореагировавших в-в 1,5-гликоли, содержащие эфирные группы, представляют собой масла, похожие на глицерин. Гликоли, получаемые из в-в с низшими алкильными группами, совместимы в любых соотношениях с водой и представляют ценные полупродукты для произ-ва пластич. масс, пластификаторов и вспомогательных текстильных материалов. В р-р 0,8 ч. Na в 560 ч. CH_3OH вводят в течение 2 час. при 0° и перемешивании 350 ч. α-метилакролеина и, в случае необходимости, путем добавления небольших кол-в CH_3ONa держат pH реакционной смеси на уровне ~8. Перемешивают еще 3 часа. Смесь нейтрализуют ~2,9 ч. конц. H_2SO_4, добавляют 20 ч. скелетного Ni и гидрируют при 120° и давлении H_2 200 *ат*. После фильтрования и отгонки избыточного CH_3OH и других легколетучих продуктов получают масло, основное кол-во которого кипит при 124—126°/4 *мм* и состоит из 2,4-диметил-2-метоксиметилпентаметиленгликоля-1,5, выход 300 ч. Аналогично получают 2,4-диметил-2-этоксиметилпентаметиленгликоль-1,5, т. кип. 129—132°/2 *мм*. Я. Кантор

64471 П. Способ получения окисей алкиленов из алкиленхлоргидринов (Procédé de préparation d'oxydes d'alcoylènes à partir de chlorhydrines d'alcoylène) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1079254, 29.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 981 (франц.)]

Способ горячего омыления хлоргидрина (I) щелочью отличается тем, что горячий отработанный р-р (ОР) по выходе из реактора и направляемый в реактор водн. р-р **I** проходят через теплообменник, причем циркуляцию обеих жидкостей через теплообменник периодически переключают таким образом, чтобы горячий ОР проходил по трубам, по которым до того циркулировал р-р **I**, а р-р **I** проходил по трубам, по которым до того циркулировал горячий ОР. Я. Кантор

64472 П. Эфиры трикарбоновых кислот. Мальвани (Tricarboxylic acid esters. Mulvaney John F.). Пат. США 2737525, 6.03.56

Описано получение соединений общей ф-лы $ROOCCH_2CH(COOR')SCH_2COOR''$ (I), где R, R′ и R″ = H или алкил; по крайней мере один из R, R′ или R″ является алкилом; общее число атомов C в R, R′ и R″ ≥ 8. Триэфиры с общим числом C-атомов 8—36 (предпочтительно 12—24) получают этерификацией карбоксиметилмеркаптоянтарной к-ты (II) спиртом в присутствии катализаторов этерификации (напр. HCl-газ, H_2SO_4, $C_6H_5SO_3H$) с использованием р-рителей, подходящих для азеотропной отгонки образующейся воды (напр. CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$). Упоминаются **I** (перечислены R = R′ = R″): *н*-C_4H_9-, *н*-C_3H_7-, *н*-C_6H_{13}-, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$-, *н*-C_8H_{17}-, *н*-$C_{10}H_{21}$-, *н*-$C_{12}H_{25}$-. Триэфиры **I** обладают хорошим цветом и запахом, очень устойчивы к нагреванию, имеют низкую летучесть. Триэфиры **I** являются очень хорошими пластификаторами; напр. винильная смола, пластифицированная **I** (R = R′ = R″ = *н*-C_4H_9), обладает хорошими механич. свойствами, устойчива к теплу и свету. По различным другим свойствам, важным для пластификаторов, полученные триэфиры не уступают, а в некоторых отношениях превосходят, общеприменимые эфиры фталевой, себациновой и фосфорной к-т. **I** обладают подвижностью при низких т-рах и могут применяться как гидравлич. жидкости, а также могут использоваться в качестве добавок к маслам для высоких давлений. Диэфиры (R″ = H) с общим числом C-атомов 8—28 (лучше 12—24) получают с хорошим выходом при р-ции тиогликолевой к-ты (**III**) с требуемым диэфиром малеиновой к-ты (**IV**, к-та) при pH ≈ 7; упоминаются **I** (R″ = H) (перечисляются R′ = R): C_4H_9-, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$-, *н*-C_8H_{17}-, *н*-$C_{10}H_{21}$, *н*-$C_{12}H_{25}$-. Моноэфиры (R″ = R или R′ = H) с общим числом C-атомов 8—18 синтезируют при взаимодействии соответствующего эфира **III** с р-ром **IV**; упоминаются **I** (R″ = R или R′ = H) (перечисляются R или R′): C_8H_{17}-, $C_{10}H_{21}$-, $C_{12}H_{25}$-, $C_{18}H_{37}$-. Получение моно- и диэфиров **I** предпочтительно проводить в р-рителе, общем для обоих компонент р-ции. Моно- и диэфиры **I** можно использовать как промежуточные в-ва для смол; Na-, Ca-, Ba-, Pb-, Co-, Mg-, Cu-, Cd- и Ni-соли **I** (R″ = H, R = R′ = $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$) — жидкие, что повышает их ценность; металлич. соли моно- и диэфиров **I** могут быть использованы как поверхностноактивные агенты, сиккативы, фунгициды, стабилизаторы винильных смол, добавки к маслам, катализаторы, эмульгаторы, смачивающие агенты, диспергирующие агенты, пенообразователи. Смесь 3 молей **II**, 10,8 молей *н*-C_3H_7OH, 300 *г* C_6H_6 и 3 *г* конц. H_2SO_4 кипятят 7 час. 20 мин., отбирая выделяющуюся воду, обесцвечивают углем, промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, получают **I** (R = R′ = R″ = *н*-C_3H_7), выход 83,7%, т. кип. 125—131°/0,08—0,1 *мм*. Смесь 0,37 моля **II**, 2,36 моля C_4H_9OH, 200 *мл* $CH_3C_6H_5$ и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 2 час. 45 мин., промывают водой и получают 144,5 *г* **I** (R = R′ = R″ = C_4H_9), т. кип. 161—163°/0,2—0,22 *мм*; $n^{25}D$ 1,4606; d_{25}^{25} 1,0517. Смесь 0,25 моля **I**, 0,75 моля *н*-$C_{12}H_{25}OH$, 75 *мл* $CH_3C_6H_5$ и 0,5 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят до прекращения отгонки воды, получают 185 *г* **I** (R = R′ = R″ = *н*-$C_{12}H_{25}$). К 28,1 *г* 81,83%-ной **III** (0,25 моля) прибавляют 15%-ный NaOH до pH 7,04, к смеси добавляют 0,25 моля дибутилового эфира **IV** и 100 *мл* спирта, происходит гомогенизация и разогревание, через 4 часа разбавляют водой и подкисляют, получают **I** (R = R′ = C_4H_9, R″ = H), выход 88% (чистота 91,5%); Na-соль, т. пл. 148°. Р-р 3 молей **III** в 900 *мл* воды нейтрализуют NaOH, добавляют 3 моля ди-2-этилгексилового эфира **IV** и 1 *л* спирта, оставляют при ~20° до окончания р-ции (титрование йодом), добавляют 3 моля HCl (к-ты), получают 1136 *г* **I** (R = R′ = $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, R″ = H). К нейтрализованному р-ру 0,5 моля **IV** в воде добавляют 0,5 моля додецилового эфира **III** и 700 *мл* спирта, оставляют на 7 дней, добавляют ацетон, получают Na-соль **I** (R или R′ = $C_{12}H_{25}$-, R″ = R или R′ = H), конверсия 93%. Г. Швехгеймер

64473 П. Производство кислородсодержащих органических соединений (Production of oxygen-containing organic compounds) [Imperial Chemical Inds, Ltd]. Англ. пат. 738161, 12.10.55

Способ непрерывного карбонилирования олефинов с помощью CO и H_2 при повышенных т-ре и давлении

в присутствии растворенного Co-катализатора, разлагающегося в процессе р-ции и осаждающегося в виде металлич. Co-обработкой H_2 в зоне разложения (ЗР) при высоких т-ре и давлении, характеризуется тем, что в ЗР поддерживают оптимальную т-ру путем установки между основным реактором (ОР) и ЗР вспомогательной зоны (ВЗ), в которой протекает дальнейшее карбонилирование (2—15%), сопровождающееся выделением тепла. Процесс регулируют так, чтобы т-ра жидкости, поступающей в ЗР, поддерживалась на нужном уровне. Регулирование процесса в ВЗ может быть осуществлено изменением скоростей вводимой в ВЗ и выходящей из нее жидкости, а также проведением карбонилирования в ОР, только на 80—90% или вводом до 15% олефина (лучше содержащего растворенный Co-катализатор) и дополнительного кол-ва карбонилирующего газа непосредственно в ВЗ. Оптимальная т-ра 110—150° у ввода в ОР, 110—180° — у выхода из него, 150—170° — у выхода ЗР. Давление в обеих зонах поддерживают 200—300 *ат*, причем в ЗР немного ниже, чем в ОР. Катализатором может служить ацетат, нонаноат, олеат, бутоксибутират, гексагидробензоат или нафтенат Co. Желательно, чтобы ВЗ представляла собой разделяющий газ и жидкость сосуд или ловушку, но может быть и дополнительным автоклавом. Размеры ВЗ должны быть такими, чтобы время пребывания реакционной смеси в ней не превышало 15% того времени, в течение которого реакционная смесь находится в ОР. Этот способ, в частности, пригоден для алкенов-1, имеющих до 12 атомов С. Диизобутилен карбонилируют в присутствии нафтената Co; объем ВЗ составляет 5% от объема ОР; скорости ввода и вывод реакционного тока из ОР таковы, что процесс в ВЗ протекает на 4% и т-ра на выходе из ЗР равна 150°. При карбонилировании смеси алкенов C_6—C_8, 10% исходной смеси, содержащей катализатор, с дополнительным кол-вом CO и H_2 пропускают в ВЗ; при этом т-ра на вводе в ЗР поднимается до 160°. Пропилен карбонилируют в среде простых или сложных эфиров и спиртов, содержащих > 10 атомов С и кипящих при 180—200°; в ВЗ вводят жидкий пропилен с объемной скоростью, составляющей 7,5% от скорости основного тока, вместе с добавочным кол-вом CO и H_2; выделяющееся при этом тепло поднимает т-ру выхода до 160°. И. Шалавина

64474 П. Способ получения масляного альдегида. Хорн (Verfahren zur Herstellung von Butyraldehyd. Horn Otto) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950908, 18.10.56

н-C_3H_7CHO (I) получают непрерывным гидрированием $CH_3CH{=}CHCHO$ (II) при 760 *мм* в газовой фазе в присутствии Ni-катализатора (2—10 ч. NiO) на носителе (пемза, кизельгур, керамика), полученного частичным восстановлением NiO до металлич. Ni при 160—250° и содержащего небольшое кол-во CuO. Соотношение II : H_2 = 1 : 1. 1 *л* катализатора (К), содержащего 10% NiO, полученного нанесением водн. суспензии NiO на пемзу, восстанавливают H_2 при 200°. Из 100 *мл* 90%-ного II в 1 час при 200° получают смесь, содержащую 80,8% I, 8,6% II, 0,6% $CH_3(CH_2)_2COOH$ (III) и воду. 1 *л* К, содержащего 5% NiO, полученного формованием пасты NiO с кизельгуром, частично восстанавливают при 190°. Из 120 *мл* 90%-ного II в 1 час при 180° получают продукт, содержащий 84% I; 5,7% II, 0,3% III и 10% воды. 1 *л* К на порошкообразной пемзе получают осаждением $Ni(NO_3)_2$ р-ром соды с последующей промывкой и обжигом в токе воздуха. Из 150 *мл* II в 1 час при 190° получают смесь, содержащую 83,4% I, 6,4% II, 0,3% III и 9,9% воды. Перегонкой выделяют I, выход ~ 100%. В. Красева

64475 П. Способ производства алифатических эфиров. Мансьон, Годе (Process for producing aliphatic esters. Mention Maurice, Godet Pierre) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Пат. США 2740800, 3.04.56

Непрерывный процесс получения изопропиловых эфиров алифатич. к-т (I) р-цией пропилена (II) с насыщ. алифатич. к-тами, имеющими 2—8 атомов С, в присутствии H_2SO_4 (III) при т-рах 60—80° (лучше 65—70°). II непрерывно подают в реактор (Р) со скоростью 2—5 *м³/час* на 1 *кг* реакционной смеси, а алифатич. к-ту подают с такой скоростью, чтобы при равновесии реакционная смесь содержала в вес.%: III 20—30, алифатич. к-ты 5—30 (лучше 10—20), I 5—10, моноизопропилсульфата (IV) 69,5—20. Удаление I из Р производится газом, содержащим II со скоростью образования I. Газы и пары, покидающие Р, охлаждают, при этом пары конденсируют и из конденсата отгоняют I. Несконденсировавшуюся часть промывают алифатич. к-той, и промывку присоединяют к конденсату. Можно использовать как чистый II, так и смесь газов, содержащих 30 об.% II (лучше > 50%). Для начала процесса в Р загружают III, воду, изопропиловый спирт, затем подают II и алифатич. к-ту. В случае получения изопропилацетата в Р поддерживались соответственно следующие равновесия: III 3,2 и 4,6 *кг*, CH_3COOH 5,2 и 1,6 *кг*, изопропилацетата 1,3 и 1,1 *кг*, вода 1 и 1,75 *кг*, IV 9,3 и 7,7 *кг*, подача CH_3COOH 16 *кг/час* (из которой 7,4 *кг/час* опять возвращается в процесс) и 14 *кг/час* (из которой 8,6 *кг/час* возвращается в процесс), подача II 3,85 *м³/час* и 2,2 *м³/час*, т-ра в Р 65 и 75°. Выход чистого изопропилацетата 14,6 и 9,2 *кг/час*, что составляет в обоих случаях 100%. Состав равновесных смесей для двух примеров получения изопропилбутирата оказался соответственно следующим: III 3,95 и 2,96 *кг*, C_3H_7COOH 2,84 и 2,25 *кг*, изопропилбутирата 0,90 и 1,12 *кг*, вода 0,70 и 0,95 *кг*, IV 8,65 и 9,70 *кг*, подача C_3H_7COOH 7,5 *кг/час* (из которых 0,9 *кг/час* возвращалось в процесс) и 11 *кг/час* (из которых 3,2 *кг/час* возвращалось в процесс), II 1,8 *м³/час* и 2,25 *м³/час*, т-ра в Р 80 и 70°, выход чистого изопропилбутирата 9,75 и 11,5 *кг/час*, что составляет 100 и 99,8%. При получении изопропилоктаноата поддерживалось следующее равновесие: III 3,15 *кг*, октановой к-ты 1,10 *кг*, изопропилоктаноата 0,80 *кг*, воды 0,95 *кг*, IV 9,75 *кг*; подача октановой к-ты 3,06 *кг/час* (0,06 *кг/час* возвращалось в цикл) и 0,713 *м³/час* 95%-ного II. Т-ра в Р 77°. Выход чистого изопропилоктаноата 3,8 *кг/час*, что составляет 100%. Приведена технологич. схема процесса. И. Дорман

64476 П. Производство уксусной кислоты (Production of acetic acid) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 731549, 8.06.55

Метод синтеза уксусной к-ты из окиси углерода и метанола в паровой фазе в присутствии NiJ_2 на активном угле. CO пропускают последовательно через ряд зон активного угля. Направление потока реагентов периодически меняют так, что метанол, минуя первую зону, идет противотоком. В последней зоне поддерживается т-ра выше т-ры кипения CH_3COOH, но ниже т-ры р-ции, при этом в ней из уходящих паров адсорбируются соединения Ni, которые, после перемены направления потока, уносятся поступающим CO. Необходимое содержание йода в катализаторе поддерживается подачей CH_3J; в реактор могут быть также введены вода или метилацетат. Между зонами активного угля могут находиться зоны смешения (содержащие инертные материалы), в которые может вводиться метанол. Для охлаждения используются или идущий в реактор жидкий метанол или охлажденная, реакционная смесь. При наличии нескольких зон смешения метанол сначала подводится в первые зоны, затем в направлении потока во вторые и т. д. до тех пор, пока не изменится направление CO. Приведен пример. И. Дорман

64477 П. Способ производства монохлоруксусной кислоты (Procédé de fabrication d'acide monochloracétique) [Solvay & Co.]. Франц. пат. 1110219, 9.02.56

$CH_2ClCOOH$ (I) получают, пропуская Cl_2 и SO_2 в объемном отношении 10 : 1 в смесь CH_3COOH (II) и $(CH_3CO)_2O$ (III), содержащую 25% II, при т-ре 100—150° (115—120°) при облучении актиничным светом. В стеклянную колбу емк. 3 *л*, освещенную ртутной лампой, помещают 1500 *г* смеси II и III, содержащей 20% III. В кипящую смесь при 115—120° пропускают в 1 час 75 *л* Cl_2 и 2 *л* SO_2 в течение 8 час. Продукт р-ции содержит 1 мол.% II, 98,2 мол.% I, 0,8 мол.% $CHCl_2COOH$, 0,1 мол.% CCl_3COOH. В. Красева

64478 П. Способ получения карбоновых кислот из их нитрилов. Рамм (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren aus ihren Nitrilen. Ramm Hellmut). Пат. ГДР 10352, 26.08.55

Доп. к пат. ГДР 9446 (РЖХим, 1957, 28164). Нитрил нагревают при 150—200° с избытком воды в автоклаве до образования р-ра NH_4-соли карбоновой к-ты, из которой известным способом получают к-ту. Таким образом можно перерабатывать алифатич. и ароматич. нитрилы (моно-, ди- и тринитрилы) и оксинитрилы. 50 *г* $NC(CH_2)_5CN$ в 500 *мл* дистил. воды нагревают в автоклаве из VA-стали 10 час. при 250°, р-р кипятят с животным углем, воду сначала отгоняют в вакууме, затем на водяной бане. Полученную $NH_4OOC(CH_2)_5CO\text{-}ONH_4$ растворяют в миним. кол-ве конц. HCl. Кристаллы, выпадающие при охлаждении р-ра, отсасывают, промывают ледяной водой и сушат. Выход $HOOC\text{-}(CH_2)_5COOH$ с т. пл. 105° 88,5%. Из $NC(CH_2)_4CN$ получают $HOOC(CH_2)_4COOH$, выход 81,2%; из $NC(CH_2)_8CN$ получают $HOOC(CH_2)_8COOH$, из C_6H_5CN получают C_6H_5COOH, т. пл. 121°, выход 83,6%. Способ особенно пригоден в тех случаях, когда для дальнейшей переработки пригодны NH_4-соли получаемых к-т, напр. при произ-ве синтетич. волокон. В. К.

64479 П. Способ переработки смесей дикарбоновых кислот. Бауэр, Эллендт (Verfahren zur Aufarbeitung von Dicarbonsäuregemischen. Bauer Kurt, Ellendt Gunther) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954330, 13.12.56

При получении адипиновой к-ты (I) окислением алифатич. или гидроароматич. соединений HNO_3 (II) после отделения I из маточных р-ров, свободных от II, выпадают к-ты, которые превращают в амиды или имиды и разделяют кристаллизацией или перегонкой. 1000 *г* к-т, оставшихся после выделения I, полученной окислением II циклогексанола, нейтрализуют 25%-ным NH_3 и растворяют при нагревании. Р-р, содержащий NH_4-соли I, янтарной и глутаровой к-ты (III), упаривают досуха и медленно нагревают расплав до 250°. При этом образуются амиды и имиды к-т. После отгонки воды получают 840 *г* неочищ. амидов и имидов к-т. Перегонкой при 10 *мм* получают в головной фракции сукцинимид, в основной (156—161°) имид III, остаток содержит диамид I. Имид III очищают перекристаллизацией из 2,3-кратного объема CH_3OH. Получают ~600 *г* чистого имида III, т. пл. 152°. 1000 *г* смеси к-т, нагревают до 180° и в расплав пропускают 3—4 часа NH_3-газ до прекращения поглощения. Выделяющаяся вода отгоняется во время р-ции. Расход NH_3 ~ 190 *г*. Амиды к-т разделяют перегонкой в вакууме. В. Красева

64480 П. Способ получения производных пробковой кислоты. Оути (コルク酸誘導体の製法・大内四郎), [塩野義製薬株式會社 Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6126, 25.09.54; 7418, 15.10.55

Пат. 6126. $(HOOCCHBr)_2(CH_2)_4$ (I) или ее функциональные производные превращают в соответствующие α,α'-замещ. $HOOC(CH_2)_6COOH$ обменом атомов Br на атом J, OH, NH_2-, SH- или тиогруппы. I (J. Chem. Soc., 1926, 1471) обрабатывают р-ром 4 ч. KJ в 50 ч. воды, получают в-во А (т. пл. 172°) и в-во Б (т. пл. 119—120°); 3,3 *г* в-ва А кипятят в течение 30 мин., по охлаждении выделяют 3,9 ч. дийодпробковой к-ты, т. пл. 183—184° (из воды). К р-ру 0,5 ч. Na в 20 ч. спирта прибавляют 3,9 ч. этилового эфира I (т. кип. 180—183°/3 *мм*, получен превращением $HOOC(CH_2)_6COOH$ в ее хлорангидрид, бромированием и этерификацией C_2H_5OH) и 2,4 ч. фенола и нагревают 15 час. при 100°, спирт отгоняют, остаток разбавляют водой и извлекают эфиром, из экстракта отгоняют эфир и к оставшемуся маслу приливают р-р 3 ч. KOH в 50 ч. воды, гидролизуют и подкислением 20%-ной HCl, выделяют и отфильтровывают осадок, извлекают теплым эфиром, отфильтровывают от теплого р-ра нерастворенную часть, выделившийся при охлаждении фильтрата осадок кристаллизуют из 2-кратного кол-ва разб. CH_3OH (1 : 1), получают 0,7 *г* $[HOOCCH(OC_6H_5)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 173—176°. К р-ру 11,7 ч. I в 50 ч. 94%-ного спирта прибавляют р-р 4,6 ч. тиомочевины и кипятят 2 часа, осадок отфильтровывают, к нему прибавляют р-р 7,3 ч. Na-ацетата в теплой воде, отфильтровывают и промывают водой α,δ-*бис*-(2-иминотиазолинил-4)-бутан, т. пл. 259—260° (разл.). Этот продукт растворяют в 4,6 ч. NaOH и 80 ч. воды, нагревают 3 часа на водяной бане, подкисляют HCl до кислой р-ции на конго, извлекают эфиром и выделяют $[HOOCCH(SH)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 150°. 3,3 ч. I растворяют в 0,8 ч. NaOH и 10 ч. воды, прибавляют при перемешивании р-р 2,2 ч. C_6H_5SH в 8%-ном р-ре NaOH, вскоре подкисляют 10%-ной HCl и осадок кристаллизуют из водн. ацетона, получают 2,9 ч. α,α'-дифенилмеркаптопробковой к-ты, т. пл. 114—117°. 3,3 ч. I растворяют в 10,8 ч. 8%-ного р-ра NaOH, прибавляют при перемешивании р-р 1 ч. CH_3SH в 15 ч. 80%-ного водн. NaOH и дальнейшей обработкой выделяют 2,2 ч. $[HOOCCH(SCH_3)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 166—167°. Аналогично из 3,3 ч. I и 1,2 ч. C_2H_5SH получают 2,3 ч. $[HOOCCH\text{-}(SC_2H_5)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 133—134°; из 3,3 ч. I и 1,5 ч. *н*-C_3H_7SH — 2,5 ч. $[HOOCCH(SC_3H_7\text{-}н)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 124,5—125°; из 3,3 ч. I и 1,5 ч. *изо*-C_3H_7SH — 1,2 ч. $[HOOCCH(SC_3H_7\text{-}изо)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 145—146°; из 3,3 ч. I и 1,8 ч. *н*-C_4H_9SH — 2,8 ч. $[HOOCC(SC_4H_9\text{-}н)]_2(CH_2)_4$, палочки, т. пл. 111—113°; из 3,3 ч. I ч. 2,4 н. *н*-$C_6H_{13}SH$ 3 ч. $[HOOCC(SC_6H_{13}\text{-}н)]_2(CH_2)_4$, т. пл. 113—114°. 1,1 ч. I, 0,4 ч. аллиламина и 4 ч. воды нагревают 30 мин. при 40°, упаривают при т-ре < 40° и по охлаждении выделяют α,α'-диаллиламинопробковую к-ту, т. пл. 310°.

Пат. 7418. Производные пробковой к-ты получают р-цией α,α'-диаминопробковой к-ты (I) или ее производных с заменой атомов H аминогрупп, находящихся у α,α'-атомов C, на карбамильную группу. Р-р 1 ч. I в 100 ч. 1 н. NaOH охлаждают до 0° и при перемешивании по каплям приливают 1,2 ч. C_6H_5NCO, по исчезновении запаха C_6H_5NCO фильтруют и подкислением фильтрата HCl выделяют, отфильтровывают и промывают водой 1,1 ч. α,α'-ди-(фенилуреидо)-пробковой к-ты, т. пл. 221° (разл.). Р-р 2 ч. I и 3,6 ч. мочевины в 300 ч. воды кипятят до окончания р-ции, по охлаждении подкисляют, упаривают в вакууме, отфильтровывают и кристаллизуют из воды 0,9 ч. α,α'-диуреидопробковой к-ты, т. пл. 195° (разл.). С. Петрова

64481 П. Соли гидразонов и двуосновных кислот, используемые в качестве флюсов при паянии (Salts of hydrazinium hydrazones particularly useful as solder fluxes.) [Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 719889, 8.12.54

Соединения общей ф-лы $R^1R^2C{=}NNH_3OOC(CH_2)_n\text{-}COONH_3N{=}CR^3R^4$, где *n* изменяется от 1 до 8, R^1 и R^3 — алкил, R^2 и R^4 — H или алкил, сумма C атомов в $R^1 + R^2$ и в $R^3 + R^4$, соответственно, не более 14, могут быть использованы сами или с подходящими добавками в качестве флюсов при паянии (особенно мягкими припоями). Описан флюс состава: 5—10 ч. *бис-*

(ацетонгидразон) адипината, 40—45 ч. канифоли, 50 ч. изопропанола. Приведены примеры получения адипинатов и исходных соединений. В. Шведов

64482 П. Производные α,β-ненасыщенных перфторкарбоновых кислот (Derivatives of α,β-unsaturated perfluorocarbon acids) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Англ. пат. 737227, 21.09.55

Соединение общей ф-лы $R_fCF = CR_f'C(O)X$, где $X - OR$ (R — алкил), NR_2 или SR; R_f, R_f' — атом F или перфторалкил (в частности, CF_3 или C_2F_5), получают взаимодействием $R_fCF_2C(R_f') = CF_2$ в присутствии щелочей с HX с образованием соединения $R_fCF_2CR_f'HCF_2X$, которое может быть гидролизовано до $R_fCF_2CR_f'HC(O)X$. Дегидрофторирование последнего ведет к $R_fCF = CR_f'C(O)X$. Обработка $R_fCF_2CR_f'CH(O)OR$ аммиаком дает соответствующий амид, который может быть дегидрофторирован до $R_fCF = CR_f'C(O)NH_2$ (в качестве примеси образуются существенные кол-ва $R_fCF = CR_f'CN$). Пропусканием $CF_3CF = CF_2$ в р-р KOH в метаноле при 30°, получают $CF_3CFHCF_2OCH_3$, с последующим гидролизом H_2SO_4 при т-ре < 10° до $CF_3CFHC(O)OCH_3$. Обработка полученного эфира безводн. NH_3 при 0° дает $CF_3CFHC(O)NH_2$, который дегидратацией P_2O_5 или PCl_5 при т-ре 50 — 300° превращается в CF_3CFHCN. Последний дегидрофторируют над Cr_2O_3, KF или KCl при 500—800° (предпочтительно 600°) с образованием $CF_2 = CFCN$. $CF_3CFHC(O)OCH_3$, пропущенный над KCl при 600—800°, превращается в непредельный эфир, который бромированием переводят в $CF_2BrCFBrC(O)OCH_3$. Аналогично из $C_2F_5CF = CF_2$ получены $C_2F_5CFHCF_2OCH_3$, $C_2F_5CFHC\cdot(O)OCH_3$, $C_2F_5CFHC(O)NH_2$, C_2F_5CFHCN и $C_2F_5CF = CFCN$. Полученные ненасыщ. соединения применяются для получения полимеров и сополимеров. Л. Герман

64483 П. Способ получения лактамов. Охаси, Мидзусина (ラクタムの製造方法 • 大橋九萬雄, 水科房男 [東亜合成化學工業株式社會 › Тоа госэй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1841, 7.04.54

Лактамы общей ф-лы $\overline{(CH_2)_nCONH}$ (I) получают р-цией лактонов с NH_3 в присутствии J_2 или йодистых соединений (катализаторы). В данных условиях р-ция лактонов с NH_3 в водн. или спирт. р-рах идет с бо́льшей скоростью, при более низких т-рах и дает лучший выход I. В качающийся автоклав емк. 600 *мл* вводят 40 *г* ε-капролактона, 25 *г* NH_3, 80 *г* CH_3OH и 0,6 *г* NiJ_2; нагревают 7 час. при 125°; получают ε-капролактам (II), выход 60%. В тех же условиях в присутствии 0,5 *г* J_2, выход II 61%; при р-ции в отсутствие катализатора выход II 29%, в присутствии 0,5 *г* $ZnCl_2$ выход II 30%. В. Каратаев

64484 П. Усовершенствование способа получения амидов. Бавли, Гамильтон (Perfectionnements apportés aux procédés pour la préparation d'amideś. Bavley Abraham, Hamilton Edgar Kingdon) [Chas. Peizer & Co, Inc.]. Франц. пат. 1109331, 24.01.56

Амид лимонной к-ты (I, амид) и его NH_4-соль получают действием избытка NH_3 на сложный эфир лимонной к-ты, напр., триметилцитрат (II) при 125—160°, в отсутствие воды в среде спирта под давлением. Выпавшую соль I отфильтровывают, гидролизуют при pH 1—3 и отделяют I. К 13 *л* CH_3OH, насыщ. при т-ре ≤0° 1807 *г* безводн. NH_3, прибавляют при перемешивании 2889 *г* II. Полученную суспензию переносят в автоклав из нержавеющей стали емк. 18 *л* и, перемешивая в течение 1,7 часа, нагревают до 130°. Давление повышается до 26,4 *ати*. Перемешивают при 133—135° еще 9 час., давление падает до 17,5 *ати* за 2 часа. Отфильтровывают осадок, промывают CH_3OH, растворяют в 22 *л* воды при т-ре ~20° и подкисляют р-р до pH 2,0. Желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при 70°. Получают 1355 *г* I, выход 71,3%, считая на II. I и его NH_4-соль является полупродуктами для органич. синтезов, особенно для получения красителей. В. Красева

64485 П. Способ переработки кубовых остатков перегонки лактамов (Fremgangsmåde til oparbejdning af destillationsresten af laktamer) [Farbenfabriken Bayer]. Датск. пат. 80628, 5.03.56

Лактамы (Л) из кубовых остатков экстрагируют р-рителем с диэлектрич. константой (ДК) < 20, осадок, возможно после нейтр-ции минер. к-той до pH 7—9 (7—8), обрабатывают для растворения аминокислот (АК) р-рителем с ДК > 20 и отделяют р-р. Можно также кубовый остаток нейтрализовать минер. к-той, а Л и АК экстрагировать совместно р-рителем с ДК > 20. Осадок обрабатывают р-рителем с ДК > 20, р-р Л отделяют от нерастворенных АК. В качестве р-рителей с ДК < 20 (< 10) пригодны CH_2Cl_2, эфир, сложные эфиры (этилацетат), углеводороды (толуол), $CHCl_3$, CCl_4. В качестве р-рителей с ДК > 20 пригодны разб. спирты, напр. CH_3OH, C_2H_5OH или C_3H_7OH, содержащие 5—40% (лучше 5—20%) воды. К 300 ч. остатка, полученного при вакуумной перегонке неочищ. ε-капролактама (I), к которому было добавлено 0,5% NaOH, прибавляют 2000 ч. воды и подкисляют до pH 8 50%-ной H_2SO_4. Р-р экстрагируют CH_2Cl_2. Отгонкой р-рителя выделяют 49 ч. I. Экстрагированный водн. р-р упаривают в вакууме и остаток обрабатывают в непрерывно действующем экстракторе теплым CH_3OH. Остается 73 *г* нерастворенного Na_2SO_4. Охлаждением р-ра выделяют 78 ч. ε-аминокапроновой к-ты (II). Упариванием маточного р-ра выделяют 25 ч. II, загрязненной Na_2SO_4. II очищают кристаллизацией из CH_3OH или воды. 500 ч. кубового остатка, полученного при перегонке неочищ. I, растворяют в 300 ч. воды, подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 7,5, и р-р упаривают. Получают 623 ч. остатка, содержащего 6% воды. К нему прибавляют 1200 ч. CH_3OH, смесь кипятят и от горячего р-ра отфильтровывают 283 ч. твердого в-ва. Охлаждением фильтрата выделяют 165 ч. II. Упариванием фильтрата получают 52 ч. I вместе с 54 ч. смеси II и Na_2SO_4. I экстрагируют $CHCl_3$, смесь II и Na_2SO_4 прибавляют к исходной смеси для повторной операции. Способ пригоден также для выделения γ-аминомасляной к-ты и пирролидона или δ-аминовалериановой к-ты и пиперидона. Б. Фабричный

64486 П. Способ получения дициандиамида. Волек, Бенда (Způsob výroby dikyandiamidu. Volek František, Benda Antonín). Чехосл. пат. 83986, 1.02.55

Дициандиамид (I) получают из $CaCN_2$ (II) р-цией с CO_2-газом. Порошок II увлажняют водой в кол-ве, необходимом для р-ции (сыпучесть сохраняется), и обрабатывают его CO_2 или газом, содержащим CO_2. При этом происходит повышение т-ры и полимеризация. 25 *кг* II в ходе р-ции увлажняют 12 *л* воды так, чтобы сохранялась сыпучесть, и вводят CO_2. Т-ра поднимается до 85—90°, выделяющийся цианамид полимеризуется в I. Пропускание CO_2 заканчивают, когда т-ра начинает падать. После этого в реактор добавляют при перемешивании 25 *л* воды, нагретой до 85°. Р-р сливают и добавляют еще 25 *л* воды, затем оба р-ра соединяют, насыщают их CO_2 или газом, содержащим CO_2, до pH 7,5, фильтруют и кристаллизуют. Маточные р-ры используют для увлажнения новых порций II. Выход 5 *кг*. Способ может быть непрерывным. И. Елинек

64487 П. Способ производства солей гуанидина. Барло, Бюс (Procédé de fabrication des sels de guanidine. Barlot, Bus) [Etat Francais, représenté par le

Ministre de la Défense nationale et des Forces armées (Direction des Poudres)]. Франц. пат. 1111516, 1.03.56

Соли гуанидина (I) получают гидролизом нитрогуанилмочевины (II), нейтрализуя образующийся I соответствующей к-той. 200 *г* II и 750 *г* воды нагревают 2 часа при 100°, пропуская в жидкость слабый ток CO_2. После прекращения поглощения CO_2 смесь охлаждают и отфильтровывают 2—3% нерастворимых в-в. Фильтрат упаривают и остаток обрабатывают CH_3OH. Получают ~100 *г* карбоната I, содержащего < 1% $(NH_4)_2CO_3$. Выход 75—80%. Если вместо CO_2 пропускают HCl, то получают HCl-соль I, избыток HCl удаляют упариванием. Смесь 300 *г* II и 500 *г* воды нагревают при 100° 2 часа, прибавляя по каплям 500 *г* 20%-ной H_2SO_4. Охлаждают, отфильтровывают 2% нерастворимых в-в (меламин и немного II). Фильтрат упаривают. Получают 180 *г* сульфата I, выход 80%. Таким же образом получают фосфаты и другие соли. В. Красева

64488 П. **Фосгенирование полиаминов** (Phosgenation of polyamines) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Австрал. пат. 200717, 23.02.56

Органические первичные полиамины превращают в органич. полиизоцианаты растиранием смеси $COCl_2$, органич. первичного полиамина и инертного р-рителя. Я. Кантор

64489 П. **Изоциановые эфиры акриловой, метакриловой и кротоновой кислот. Бортник** (Isocyanate esters of acrylic, methacrylic, and crotonic acids. Bortnick Newman M.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 718516, 20.09.55

Патентуются способные к полимеризации изоциановые эфиры ZCOOANCO, где A — алкилен (2—14 атомов C) и Z — радикал типа: $CH_2{=}CH{-}$, $CH_2{=}C(CH_3){-}$, $CH_2{=}C(Cl){-}$ и $CH_3CH{=}CH{-}$. В. Шведов

64490 П.. **Способ использования отходящих газов в процессе синтеза мочевины. Окада, Ямагути, Итикава, Фудзиэ, Оба** (尿素廢瓦斯利用法・岡田卓雄，山口克彥，市川 正，藤江正作， 大場令) [東洋高壓工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1481, 20.03.54

Отходящие газы произ-ва мочевины (I) пропускают в минер. масло и нагревают под давлением, масляный слой отделяют от NH_4-карбамата (II), последний возвращают в автоклав для синтеза I. 34 *кг* NH_3 и 44 *кг* жидкой CO_2 нагревают в автоклаве при 145°/120 *ат*, получают продукт, содержащий I 27,7, II 64 и воды 8,2%; II разлагают нагреванием при 90° при 1 *ата*, воду испаряют, а в остатке получают I. Продукты разложения II смешивают с 2,5 *т* веретенного масла № 2 (т-ра вспышки > 160°) при охлаждении до 7°, нагревают при 150°/120 *ат* 40 мин., сплавленный II отделяют от масла и возвращают в автоклав, получают 59 *кг* I, выход 98%. 85 *кг* NH_3 и 44 *кг* CO_2 нагревают в автоклаве при 180°/250 *ат*, после охлаждения до 90° получают продукт и отработанные газы, содержащие NH_3 65,8, II 31,2 и воды 3%. Отработанные газы энергично смешивают с 230 *кг* машинного масла № 7 (т-ра вспышки 220°) при 10° для отделения NH_3, масло нагревают 50 мин. при 180°/270 *ат*, отделяют сплавленный II от масла и возвращают в автоклав, получают 57,5 *кг* I, выход 96%, считая на введенный CO_2. С. Петрова

64491 П. **Способ получения органических производных гидроксиламина** (Procédé pour la préparation de composés organiques d'hydroxylamines) [Synthese-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1113022, 22.03.56

Органические производные NH_2OH получают окислением H_2O_2 первичных аминов, в которых аминогруппа связана с первичным или вторичным атомом C, при т-ре ≤12°, лучше ≤0°, в присутствии катализаторов, напр., водорастворимых солей молибденовой, вольфрамовой (I) или урановой к-т и в-в, связывающих в виде комплексов ионы тяжелых металлов, напр. щел. соль этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) или $N(CH_2COONa)_3$ (III), 32 ч. CH_3NH_2 в 300 ч. воды, 6 ч. $N(CH_2COONa)_3$, 5 ч. I и 7 ч. Na_2SO_4 охлаждают до —8°, прибавляют по каплям 100 ч. 34%-ной водн. H_2O_2 и перемешивают при —5° до отрицательной пробы на H_2O_2. Нейтрализуют р-р 100 ч. конц. HCl и р-р перегоняют с паром. Получают 13,8 ч. чистого $CH_3NHOH \cdot HCl$. Дистиллат снова подкисляют конц. HCl и упаривают на водяной бане. Получают кристаллы, содержащие кроме $CH_3NH_2 \cdot HCl$ 60—65% $CH_3NHOH \cdot HCl$. 73 ч. $C_4H_9NH_2$, 6 ч. II, 7 ч. Na_2SO_4 и 75 ч. воды охлаждают до —10°. Прибавляют 100 ч. 34%-ной H_2O_2, полученную кристаллич. массу охлаждают до —8°, понемногу прибавляют еще 3 ч. $C_4H_9NH_2$ и 5 ч. I в 100 ч. воды и перемешивают 3 ч. при —4°, до исчезновения H_2O_2. Подкисляют конц. HCl, концентрируют в вакууме, отфильтровывают неорганич. в-ва и из фильтрата выделяют $C_4H_9NHOH \cdot HCl$. К 61,4 ч. *н*-$C_3H_7NH_2$, 300 ч. воды, 6 ч. II, 5 ч. I и 7 ч. Na_2SO_4 прибавляют при т-ре —8° 100 ч. H_2O_2. Когда H_2O_2 прореагирует, перегоняют с паром. Получают 58 ч. масла, содержащего 60% *н*-C_3H_7NHOH. Из $C_6H_5CH_3NH_2$ получают $C_6H_5CH_2NHOH$, т. пл. ~ 55°, выход 60%. Циклогексиламин дает $C_6H_{11}NHOH$, т. пл. 141°, выход 70%. В. Красева

64492 П. **Способ выделения синильной кислоты из газовых смесей. Игараси** (青酸含有ガス中の青酸採取方法・ 五十嵐赳夫) [新日本窒素肥料株式會社, Син нихон тиссо хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 6418, 9.10.54

Газ, содержащий HCl 6,3, NH_3 7,2, CO_2 6,0, H_2 5,9 и CO 74,3 об.%, пропускают в абсорбционный котел с мешалкой, содержащий 740 *л* 10%-ной водн. суспензии $Ca(OH)_2$; после обработки газы содержат: HCN 0, NH_3 8,1, CO_2 0, H_2 6,7 и CO 85,1 об.%. Суспензию фильтруют и фильтрат постепенно приливают к горячему водн. р-ру H_2SO_4, конденсацией выделяющихся газов получают 90%-ную водн. HCN, выход 54,5 *г*. С. Петрова

64493 П. **Способ получения некоторых аммонийных соединений, содержащих трифторметильные группы** (Verfahren zur Darstellung einer trifluormethylgruppenhaltigen Ammoniumverbindung) [Variapat A.-G.]. Швейц. пат. 299567—299592, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1954, **50**, № 8, 5139—5140 (англ.)]

Смесь 14 ч. 4,3-$Cl(CF_3)C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (I), 20 ч. 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2Cl$ (II) и 100 объемн. ч. этилацетата (III) кипятят 12 час. с перемешиванием, отсасывают, осадок промывают III и петр. эфиром, получают 30 ч. аммонийной соли $[ArNHCOCH_2N(CH_2Ar')(CH_3)_2]^+Cl^-$ (IV) [Ar = 4,3-$Cl(CF_3)C_6H_3$, Ar′ = 3,4-$Cl_2C_6H_3$], т. пл. 190—191°. Это соединение также получают при кипячении эквивалентных кол-в 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2N(CH_3)_2$ (V) и 4,3-$Cl(CF_3)C_6H_3NHCOCH_2Cl$ (VI) в III. Оно предохраняет полотно и шерсть от воздействия грибков, а ткани, кожу, мех, перья и волос от коврового жучка и личинок моли. (Пат. 299567). Смесь 12,3 ч. 3-$CF_3C_6H_4NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (VII), 12 ч. II и 31 объемн. ч. III кипятят 14 час., получают 20—30 ч. IV [Ar = 3-$CF_3C_6H_4$, Ar′ = 3,4-$Cl_2C_6H_3$], т. пл. 133,5—136° (из *o*-$Cl_2C_6H_4$), который также получают из V и 3-$CF_3C_6H_4NHCOCH_2Cl$ (VIII). (Пат. 299568). Смесь 104 ч. 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (IX), 66 ч. II и 300 обемн. ч. III кипятят 6 час., получают 110 ч. IV [Ar = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$, Ar′ = 3,4-$Cl_2C_6H_3$], т. пл. 188—189°; последний также получают из V и 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3 \cdot NHCOCH_2Cl$ (X). (Пат. 299587). V [Ar = 3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$, Ar′ = 4-ClC_6H_4], т. пл. 194,5—196°, получают из 104 ч. IX и 55 ч. 4-$ClC_6H_4CH_2Cl$ при кипячении в 300 объемн. ч. III в течение 10 час. или из 4-$ClC_6H_4CH_2N(CH_3)_2$ (XI) и IX. (Пат. 299588). Из 100 ч. XI и 150 ч. VI в 500 объемн. ч. III получают 203 ч. IV [Ar = 4,3-$Cl(CF_3)C_6H_3$, Ar′ = 4-ClC_6H_4], т. пл. 170—171°. (Пат. 299589). Смесь 14 ч. I, 9,45 ч. 4-$ClC_6H_4COCH_2Cl$ и 60 объемн. ч. III кипятят при перемешивании несколько часов, получают

20,5 ч. $[ArNHCOCH_2N(CH_2COAr')(CH_3)_2]Cl$ (**XII**), [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$, $Ar' = 4\text{-}ClC_6H_4$], т. пл. 191—193°, который также получен из **VI** и $4\text{-}ClC_6H_4COCH_2N(CH_3)_2$. (Пат. 299569). Аналогично из 140 ч. **I** и 112 ч. $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3COCH_2Cl$ в 300 объемн. ч. **III** получают 185 ч. **XII** [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CH_3)C_6H_3$, $Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$], т. пл. 196—197°; последний также получают из **VI** и $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3COCH_2N(CH_3)_2$. (Пат. 299583). 104,7 ч. **IX** и 90,7 ч. $2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3NHCOCH_2Cl$ (**XIII**) кипятят в 300 объемн. ч. **III**, получают 90 ч. $[ArNHCOCH_2N(CH_2CONHAr')(CH_3)_2]Cl$ (**XIV**) [$Ar = 3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3$, $Ar' = 2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 126—129°, который также получают из **X** и $2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (**XV**). (Пат. 299570). Аналогично из 104,7 ч. **IX** и 79 ч. **VIII** в 300 объемн. ч. **III** и получают 120 ч. **XIV** [$Ar = 3,5\ (CF_3)_2C_6H_3$, $Ar' = 3\text{-}CF_3C_6H_4$], т. пл. 199—201°, который также получают из **X** и **VII**. (Пат. 299571). При кипячении 140,2 ч. **I** и 152,8 ч. **X** в 500 объемн. ч. **III** получают 200 ч. **XIV** [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$, $Ar' = 3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3$], т. пл. 206—207°; последний также получают из **VI** и **IX**. (Пат. 299572). 106 ч. $3\text{-}ClC_6H_4NHCOCH_2N(CH_3)_2$ и 136 ч. **VI** кипятят в 500 объемн. ч. **III**, получают 170 ч. **XIV** [$Ar = 3\text{-}ClC_6H_4$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 190—191°, который также получают из **I** и $3\text{-}ClC_6H_4NHCOCH_2Cl$. (Пат. 299573). 140 ч. **I** и 135 ч. **XIII** кипятят в 500 объемн. ч. **III**, получают 90 ч. **XIV** [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$, $Ar' = 2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$] (**XVI**), т. пл. 183—184,5°, который также получают из **VI** и **XV**. (Пат. 299574). Аналогично из 136 ч. **XIII** и 123 ч. $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (**XVIII**), получают 190 ч. **XIV** [$Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $Ar' = 2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 152,5—154°, который также получают из **XV** и $3,4\text{-}Cl_2C_6H_3NHCOCH_2Cl$ (**XVIII**). (Пат. 299575). Подобным образом из 135 ч. **XV** и 105 ч. $4\text{-}ClC_6H_4NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (**XIX**) получают 150 ч. **XIV** [$Ar = 4\text{-}ClC_6H_4$, $Ar' = 2,5\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 133,5—135°, который также получают из **XVI** и $4\text{-}ClC_6H_4NHCOCH_2Cl$ (**XX**). (Пат. 299576). Из 123 ч. **VII** и 102 ч. **XX** получают 180 ч. **XIV** [$Ar = 3\text{-}CF_3C_6H_4$, $Ar' = 4\text{-}ClC_6H_4$], т. пл. 185—186°, который также получают из **VIII** и **XIX**. (Пат. 299577). Из 123 ч. **VII** и 136 ч. **VI** получают 150 ч. **XIV** [$Ar = 4\text{-}CF_3C_6H_4$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 201—202°, который также получают из **I** и **VIII**. (Пат. 299578). Из 272 ч. **VI** и 247 ч. $3,5\text{-}Cl_2C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$ получают 280 ч. **XIV** [$Ar = 3,5\text{-}Cl_2C_6H_3$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 206°, который также получают из **I** и $3,5\text{-}Cl_2C_6H_3NHCOCH_2Cl$. (Пат. 299579). Из 136 ч. **VI** и 106 ч. **XIX** получают 190 ч. **XIV** [$Ar = 4\text{-}ClC_6H_4$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 208—209°, который также получают из **I** и **XX**. (Пат. 299580). Из 140 ч. **I** и 109 ч. $4,2\text{-}Cl(CH_3)C_6H_3NHCOCH_2Cl$ получают 175 ч. **XIV** [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CH_3)C_6H_3$], т. пл. 172—173°, который также получают из **VI** и $4,2\text{-}Cl(CH_3)C_6H_3NHCOCH_2N(CH_3)_2$. (Пат. 299581). Из 247 ч. **XVII** и 237 ч. **VIII** получают 440 ч. **XIV** [$Ar = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$, $Ar' = CF_3C_6H_4$], т. пл. 193—194°, который также получают из **VII** и **VIII**. (Пат. 299582). Из эквивалентных кол-в **I** и $4\text{-}CF_3C_6H_4NHCOCH_2Cl$ (**XXI**) получают **XIV** [$Ar = 4\text{-}CF_3C_6H_4$, $Ar' = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 189—191°, который также получен из **VI** и $4\text{-}CF_3C_6H_4NHCOCH_2N(CH_3)_2$ (**XXII**). (Пат. 299590). Из эквивалентных кол-в **XVIII** и **XXII** или **XVII** и **XXI** получают **XIV** [$Ar = 4\text{-}CF_3C_6H_4$, $Ar' = 3,4\text{-}Cl_2C_6H_3$], т. пл. 192—193°. (Пат. 299591). Р-р 237 ч. **VIII** в 300 объемн. ч. CH_3OH обрабатывают 550 ч. 25%-ного водн. $(CH_3)_2NH$, перемешивают несколько час. при 50° и 4 час. при 70°, CH_3OH удаляют с паром, получают **VII**. 123 ч. **VII** и 118 ч. **VIII** кипятят в 750 ч. **III**, получают $[(ArNHCOCH_2)_2N(CH_3)_2]Cl$ (**XXIII**), [$Ar = 3\text{-}CF_3C_6H_4$], т. пл. 185—186°. (Пат. 299584). Смесь 100 ч. **VI**, 150 объемн. ч. спирта и 200 ч. 33%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ перемешивают несколько часов при 30°, 12 час. при 50° и 4 час. при 75°, спирт удаляют с паром, получают 92 ч. **I**. Из 140 ч. **I** и 136 ч. **VI** получают 210 ч. **XXIII** [$Ar = 4,3\text{-}Cl(CF_3)C_6H_3$], т. пл. 202,5—203°. (Пат. 299585). Смесь 102 ч. **X**, 300 объемн. ч. CH_3OH и 200 ч. 33%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ перемешивают несколько часов при 30° и 3 часа при 60—70°, обрабатывают обычным образом, получают **IX**, 104 ч. **IX** и 102 ч. **X** кипятят в **III**, получают **XXIII** [$Ar = 3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3$], т. пл. 218—219° (Пат. 299586). Смесь 20 ч. **XVI** и 60 ч. 40%-ного водн. $(CH_3)_2NH$ нагревают до 50°, охлаждают, обрабатывают дополнительным кол-вом водн. $(CH_3)_2NH$, перемешивают 14 час. при 70°, перегоняют с паром, остаток экстрагируют эфиром, получают **XXII**. 14 ч. **XXII** и 12 ч. **XXI** кипятят 5 час. в 27 объемн. ч. **III**, получают **XXIII** [$Ar = 4\text{-}CF_3C_6H_4$], т. пл. 190—191°. (Пат. 299592). Все **IV**, **XII**, **XIV** и **XXIII** белые твердые в-ва, растворимые в горячей воде.

Г. Швехгеймер

64494 П. Приготовление тетраалкилпирофосфитов. Янг, Блодингер, Уэлчер (Preparation of tetraalkylpyrophosphites. Young Richard W., Blodinger Jack, Welcher Alice D.), [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 515171, 02.08.56

Тетраалкилпирофосфиты получают р-цией диалкилгалоидофосфита с диалкилфосфитом (алкильные группы содержат 2—4 атома С) в безводн. условиях и в присутствии третичного амина. Р-цию диэтилхлорфосфита с диэтилфосфитом проводят при т-ре от —10 до +20° в атмосфере безводн. N_2, в безводн. условиях. Удаляют осадок соли амина и выделяют тетраэтилпирофосфит.

В. Шведов

64495 П. Способ удаления хлорсиланов из их жидких смесей с органохлорсиланами. Уагнер, Уайтхед (Sätt att utvinna klorsilaner ur en vätskeblandning, som innehåller klorsilaner och organoklorsilaner. Wagner G. H., Whitehead W. G., Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Шведск. пат. 152898, 3.01.56

Жидкие смеси хлорсиланов обрабатывают третичным амином, способным образовывать твердый аддукт с хлорсиланами, органохлорсиланы отделяют перегонкой. Применяют третичные алифатич. амины, напр., триметил- или триэтиламин, а также циклич. ненасыщ. третичные амины, напр. C_5H_5N, 3-метил-, 4-метил- и 4-(5-ноненил)-пиридин, дипиридил, феназин или хинолин. 150 *г* азеотропной смеси, содержащей примерно эквимолярные кол-ва $(CH_3)_3SiCl$ и $SiCl_4$ (т. кип. ~ 54,5°), смешивают при т-ре ~ 0° с 2,6 молями C_5H_5N, при этом связывается весь $SiCl_4$ (0,57 моля). Образуется осадок, состоящий из 1 моля $SiCl_4$ и 2 молей C_5H_5N. Перегонкой получают 87% взятого $(CH_3)_3SiCl$, уд. в. 0,86, продукт содержит 33,2% Cl и не содержит заметных кол-в $SiCl_4$. Таким же образом можно отделять и другие органохлорсиланы, образующиеся при р-ции CH_3Cl с Si. Смесь 0,283 молей CH_3SiCl_3 и 0,079 моля $SiCl_4$ обрабатывают 0,786 моля C_5H_5N, CH_3SiCl_3 отгоняют при 66°, $SiCl_4$, остающийся в виде комплекса с пиридином, выделяют, разлагая комплекс безводн. HCl. Аналогично получают комплексы следующего состава: $SiCl_4 \cdot 2C_5H_5N$; $SiCl_4 \cdot 2(3\text{-}CH_3C_5H_4N)$; $SiCl_4 \cdot 2(4\text{-}CH_3C_5H_4N)$; $SiHCl_3 \cdot 2C_5H_5N$; $SiHCl_3 \cdot 2(3\text{-}CH_3C_5H_4N)$; $SiCHCl_3 \cdot 3(C_2H_5)_3N$; $SiH_2Cl_2 \cdot 2C_5H_5N$; $SiH_2Cl_2 \cdot 2(3\text{-}CH_3C_5H_4N)$; $SiH_2Cl_2 \cdot 3(C_2H_5)_3N$; $Si_2Cl_6 \cdot 3C_5H_5N$; $Si_2Cl_6 \cdot 3(3\text{-}CH_3C_5H_4N)$; $Si_2Cl_6 \cdot 3(4\text{-}CH_3C_5H_4N)$.

Б. Фабричный

64496 П. Способ получения 1-окси-3-метил-5-(1′-окси-2′,6′,6′-триметилциклогексил)-пентен-2-ина-4. Инхоффен (Förfarande för framställning av 1-oxi-3-metyl-5 - (1′-oxi-2′,6′,6′-trimetylcyklohexyl) - penten-(2)-in-(4). Inhoffen H. H.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Шведск. пат. 153611, 6.03.56

1-окси- 3-метил-5-(1′-окси- 2′,6′,6′- триметилциклогексил)-пентен-2-ин-4 (**I**) получают р-цией 2,6,6-триметилциклогексанона с ди-Mg-соединением 1-окси-3-метил-

пентен-2-ина-4 (II), и гидролизом продукта конденсации р-ром NH_4-соли, и разб. к-той. Реактив Гриньяра (22 *г* Mg, 166 *г* CH_3J и 200 *мл* эфира) в течение 30 мин. при перемешивании и охлаждении смешивают с р-ром 39,6 *г* II в 100 *мл* эфира, после чего нагревают 2,5 часа с обратным холодильником. К охлажд. р-ру прибавляют в течение 30 мин. при охлаждении льдом р-р 55 *г* 2,6,6-триметилциклогексанона в 100 *мл* абс. эфира, и нагревают 3,5 часа при 60°. Реакционную массу выливают в смесь 80 *г* NH_4Cl с 500 *г* льда, добавляют 200 *мл* эфира и прибавляют 5%-ную H_2SO_4 до образования двух прозрачных слоев. Органич. слой промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и отгоняют эфир. Не вошедшие в р-цию в-ва отгоняют при 1—2 *мм* рт. ст. и т-ре бани 80—85°, остается 45,5 *г* неочищ. продукта конденсации, выход 47%. Продукт растворяют в 500 *мл* петр. эфира с т. кип. 50—70° и встряхивают с 500 *мл* 75%-ного CH_3OH. Метанольный экстракт промывают 2 раза петр. эфиром, затем разбавляют 3000 *мл* воды и экстрагируют 2 раза по 750 *мл* петр. эфира. Экстракт промывают водой, сушат над Na_2SO_4 и отгоняют р-ритель. Получают 32 *г* вязкого желтого масла, которое постепенно кристаллизуется. Продукт содержит 1,9 активного Н на 1 молекулу (анализ по Церевитинову) и представляет собой смесь двух стереоизомеров I, которые могут быть разделены фракционированной кристаллизацией из петр. эфира. Труднорастворимая форма I имеет т. пл. 75,5°—76,5°, УФ-максимум 228 *мμ* ($E = 14000$), легкорастворимая форма I плавится при 88—89°, УФ-максимум 228 *мμ* ($E = 13000$). I является важным промежуточным продуктом для синтеза витамина А и каротиноидов.

Б. Фабричный

64497 П. Додекагидрофенантреновые соединения. Саретт (Dodecahydrophenanthrene compounds. Sarett Lewis H.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 519226; 519227, 06.12.55

Реакцией в-ва ф-лы I (напр., Ia) с галоидпроизводным ненасыщ. углеводорода в присутствии щел. металла или алкоголята металла получают II, гидролиз которого приводит к III. I. R — H; X — карбонильный O или —OH; Y — заместитель, превращающийся при гидролизе в карбонильный O. Ia. R и X как в I;

Y — группа $—OCH_2CH_2O—$. II. R — ненасыщ. алифатич. углеводородный радикал; X и Y как в I. III. R и X как в II; Y — карбонильный O. Указанным способом получены 2,4b-диметил-2-металлил-7-этилендиокси-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8,10,10a-додекагидрофенантрендион-1,4 и 2,4b-диметил-2-металлил-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-додекагидрофенантрентрион-1,4,7.

И. Шалавина

64498 П. Получение 1,3-диметил-1-аминометилциклопентана. Гест, Кифф (Process for making 1,3-dimethylcyclopentylmethylamine. Guest Howard R., Kiff Ben W.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2741636, 10.04.56

Непрерывный процесс получения 1,3-диметил-1-аминометилциклопентана (I) восстановительным аминированием 2,5-диметил-2-оксиметилтетрагидропирана (II) (продукт гидрирования димера метакролеина) при действии избытка NH_3 и H_2 в паровой фазе при 225—350° (предпочтительно ~300°) в присутствии катализатора (0,5—6% Cu; 0,1—2% Cr; 0,05—0,1% сульфата щел. металла, нанесенные на свободную от щелочи активированную Al_2O_3). Выход I > 80% от теоретич. Катализатор получают обработкой активной Al_2O_3 водн. р-рами термически неустойчивых солей Cu и Cr (напр., $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), а также водн. р-ром Me_2SO_4 (Me—Na, K) с последующим удалением воды нагреванием при т-ре достаточной для разложения неустойчивых солей с образованием окисей металлов, которые затем действием H_2 при повышенной т-ре превращают в свободные металлы. Реактор представляет собой вертикальную стальную трубу из нержавеющей стали (длина ~ 105 *см*; внутренний диам. ~2,5 *см*; толщина стенок 0,31 *см*) с обогревающей рубашкой. Верхний конец трубы заварен и снабжен приспособлением для ввода реагирующих в-в, а нижний соединен с холодильником. В нижней части трубы помещена металлич. сетка. Труба на 3/4 объема заполнена катализатором (4—8 меш.), Cu (4,75%) Cr_2O_3 (0,19%), Na_2SO_4 (0,09%) на Al_2O_3. Остальное пространство заполнено пористой Al_2O_3 и служит для предварительного нагрева реагирующих в-в. II (408 *г*) при 305° вводят в реакционное пространство в течение 7,5 час. со скоростью 54,4 *г/час*. Одновременно пропускают NH_3 (50 *л/час*) и H_2 (50 *л/час*). Время контакта 3,5 сек. Выделяющиеся пары охлаждают, причем получают водн. слой (66 *г*) и органич. слой (380 *г*). Перегонкой органич. слоя получают воду (40 *г*), I (т. кип. 50—53°/10 *мм*) с выходом 81,6%, считая на введенный II с учетом непрореагировавшего II (31 *г*). В аналогичных условиях из II (404 *г*) в течение 7 час., при 283° и скорости введения 57,7 *г/час* получают I (207 *г*, выход 77,8%). Непрореагировавший II — отсутствует. При 247° выход I 35%, и возвращается 60,7% непрореагировавшего II. I может быть применен в качестве ингибитора кислотного травления металлов, в виде солей жирных к-т как компонент для смазок, как промежуточный продукт при синтезе лекарственных в-в, инсектицидов и детергентов.

Л. Герман

64499 П. Производные 2-кето-10-метил-7-карбоксиметил-2,3,4,5,7,8,10-октагидронафталина. Абэ, Харугава, Исикава, Мики, Цуно (2-ケト-10-メチル-2.3.4.5.6.7.8.10-オクタハイドロナフチル (7)-メタン置換體とそのG_1-メチル同族體の製造法・阿部泰夫，春川忠二，石川尙，三木卓一，角正夫)[武田藥品工業株式會社，Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2629, 14.05.54

Конденсацией 2-метил-5-α-карбоксиалкил- или 2-метил-5-α,α-дикарбоксиалкилциклогексанонов $OCCH(CH_3)$-$CH_2CH_2CH_2CHC(R^4)(Y)Z$ (I) с четвертичными солями $CH_3COCH_2CH_2N(R)(R')(R'')X$ (II) или $C_2H_5COCH_2$-$CH_2N(R)(R')(R'')X$ (III), где R, R′, R″ = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 или C_4H_9 под действием амидов, алкоголятов и гидридов щел. металлов получают в-ва общей ф-лы (IV), где R^3 = H или CH_3; R^4 = H или алкил; Y = COOH или карбалкоксил, $CONH_2$, замещ. амидная группа, COCl, CN; Z—H или те же группы, что Y. К 18 *г* $NaNH_2$ в 400 *мл* эфира добавляют 83,2 *г* I, $R^4 = CH_3$, Y = H, Z = $COOCH_3$ (V), который получают при восстановлении соответствующего 4-формильного производного, в 200 *мл* эфира и кипятят 4 часа. К полученному Na-производному добавляют III, R = R′ = C_2H_5; R″ = CH_3; X = J (из 59 *г* амина и 47,7 *г* CH_3J) (VI) в 100 *мл* пиридина, кипятят 6 час. и обрабатывают 400 *мл* воды. Получают 3 *г* IV, $R^4 = CH_3$, Y = H, Z = $COOCH_3$ (VII), т. кип. 175—185°/3 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195° (из CH_3OH). Если Na-производное V получают 8 час. кипячением 20 *г* V с 4 *г*

$NaNH_2$ в 200 *мл* C_6H_6, перемешивают его 7 час. и кипятят 4 часа с 25 *г* **VI** в 25 *мл изо*-C_3H_7OH, то получают 4 *г* **VII** и возвращается 7 *г* **V**. Из 18,4 *г* **V** в 100 *мл* C_6H_6 и 3,7 *г* Na в 100 *мл* спирта получают Na-производное, которое кипятят 30 мин. с **VI** (из 15,7 *г* амина и 14,2 *г* CH_3J), оставляют на ночь и кипятят 30 мин. После разложения 300 *мл* 2 н. H_2SO_4 получают 2,9 *г* **VII**. В подобном опыте из 55,2 *г* **V** получают 9,1 *г* **VII** и 43 *г* эфира 3-кето-4-метил-4-(3'-кетопентил)-циклогексил-пропионовой к-ты (**VIII**). Это же в-во получают и в том случае, когда при конденсации используют CH_3ONa. При 4 час. перемешивании **VIII** с 50%-ной H_2SO_4 получают **VII**, а при 10 час. кипячения в 0,1 н. CH_3ONa **IV** $R^3 = R^4 = CH_3$, Z = COOH, Y = H, т. пл. 181° (из этилацетата), это же в-во получают при омылении **VII** KOH в CH_3OH, после 5 час. нагревания с водой при 50°, т. пл. 120—125°. К Na-производному из 205 *г* **V** в 500 *мл* C_6H_6 и 24 *г* Na в 500 *мл* спирта добавляют **VI** (из 160 *г* амина и 150 *г* CH_3J), оставляют на ночь, кипятят 1,5 часа, добавляют 60 *г* лед. CH_3COOH, отгоняют спирт и C_6H_6 в вакууме и экстрагируют эфиром. Получают 105 *г* **VII**. Аналогично, но разлагая реакционную массу водой, получают из 65 *г* **V** и **II**, $R = R' = C_2H_5$, $R'' = CH_3$ (из 47 *г* амина и 47 *г* CH_3J) 16 *г* **IV**, $R^3 = R^4 = H$, $Y = CH_3$, $Z = COOCH_3$, т. кип. 160—170°/3 *мм*. Соответствующая к-та (**IX**) имеет т. пл. 161,5—163° (из этилацетата). В тех же условиях из 27 *г* **I**, $R^4 = CH_3$, Y = H, $Z = COOC_2H_5$ получают 6,3 *г* этилового эфира **IX**, т. кип. 170—185°/1 *мм*. **IV** являются полупродуктами для синтеза сантониноподобных препаратов. Приведены УФ-спектры и $\lambda_{макс}$ для полученных соединений.

Н. Швецов

64500 П. Способ получения гексахлорбензола. Бекке, Шпербер (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorbenzol. Becke Friedrich, Sperber Heinrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 952628, 22.11.56

Доп. к пат. ФРГ 942266 (РЖХим, 1957, 95695). Способ получения C_6Cl_6 (**I**) обработкой хлорированных циклогексанов отличается тем, что хлорированные циклогексаны обрабатывают SO_2Cl_2 (**II**) в присутствии катализаторов (хлориды металлов или металлоидов, напр. $FeCl_3$, $AlCl_3$ или хлориды фосфора). Эти хлориды могут вводиться как таковые или образовываться в процессе р-ции. Р-цию проводят при 130—200°, желательно в присутствии р-рителей (CCl_4, $CHCl_3$ или другие галоидуглеводороды). 100 ч. α-гексахлорциклогексана, 20 ч. $CHCl_3$, 200 ч. **II** и 5 ч. $AlCl_3$ нагревают в автоклаве 5 час. при 140°. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают водой, получают 96 ч. **I**, т. пл. 227—228°. 100 ч. гексахлорциклогексанов, свободных от γ-изомера, 200 ч. **II** и 5 ч. $AlCl_3$, нагревают в автоклаве 5 час. при 150°. После промывки водой получают 95 ч. **I**, т. пл. 222—224°.

Н. Дабагов

64501 П. Способ получения диметилового эфира терефталевой кислоты. Лоц (Sätt att framställa tereftalsyradimetylecter. Lotz R.) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Шведск. пат. 153857, 27.03.56

Диметиловый эфир терефталевой к-ты (**I**) получают окислением *n*-$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ (**II**) разб. (40—65%-ной, лучше 50%-ной) HNO_3 и одновременной этерификацией CH_3OH при пропускании HCl-газа. К реакционной массе можно добавлять H_3PO_4, CaO, Na_2HPO_4, K_2HPO_4 или $CaHPO_4$. CH_3OH можно вводить в форме паров. 350 *г* **II**, 800 *г* 65%-ной HNO_3 и 300 *г* воды перемешивают 6 час. при 105° в аппарате, футерованном камнем. Одновременно прибавляют по каплям 2000 *г* CH_3OH и пропускают в реакционную массу HCl-газ. Затем смесь перемешивают еще 7 час. при 100° и охлаждают 30 мин. Выпадает твердый продукт, состоящий главным образом из **I**, небольшого кол-ва *n*-$H_3COOCC_6H_4CHO$ и *n*-$HOOCC_6H_4COOH$. Из маточного р-ра можно выделить немного *n*-$ClCH_2C_6H_4COOCH_3$. Выход **I** составляет 80%. 350 *г* **II**, 800 *г* 65%-ной HNO_3 и 300 *мл* воды перемешивают 5—6 час. при т-ре ~ 100°. К реакционной смеси прибавляют H_3PO_4 и одновременно пропускают HCl-газ, добавляя по каплям 2000 *г* CH_3OH. Затем смесь перемешивают еще 8—10 час. при 100°, охлаждают и отделяют **I**, содержащий немного *n*-$H_3COOCC_6H_4CHO$. После кристаллизации из CH_3OH получают чистый **I**, т. пл. 141°. Смесь 350 *г* **II**, 800 *г* 65%-ной HNO_3 и 250 *г* воды перемешивают 3—5 час. при т-ре ~ 100°, затем 6—8 час. пропускают HCl-газ, одновременно вводя в реакционную массу 400 *г* паров CH_3OH. Охлаждением выделяют **I**.

Б. Фабричный

64502 П. Способ получения дифенилкарбоновых кислот из дифеновой кислоты. Рекке, Ширп (Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonsäuren aus Diphensäure. Raecke Bernhard, Schirp Hubert) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953.071, 29.11.56

Дифенилкарбоновые к-ты получают нагреванием солей дифеновой к-ты (**I**, к-та), в частности ди-К-соли **I**, при т-ре > 350° в присутствии катализаторов — металлов (Zn, Cd, Pb, Fe) или их соединений, напр., окислов; катализаторы могут быть нанесены на носитель. Процесс ведут в атмосфере инертного газа (CO_2 или N_2), можно работать при нормальном, повышенном или пониженном давлении. К солям **I** можно прибавлять инертные материалы: песок, кокс, кусочки металла или инертные соли, напр. K_2CO_3, K_2SO_4, KCl. Можно применять смесь ангидрида **I** с K_2CO_3. Во вращающийся автоклав емк. 0,2 *л* помещают 40 *г* сухой измельченной ди-К-соли **I** и 2 *г* CdO, смесь нагревают ~ 2 часа при 380°. Начальное давление CO_2 50 *ати*, рабочее давл. 130 *ати*. Продукт р-ции растворяют в горячей воде, р-р фильтруют, горячий фильтрат подкисляют HCl. Темный осадок кипятят 2 раза с CH_3OH и затем сушат. Выход 4,4-дифенилдикарбоновой к-ты 3,2 *г* (10,5%), ее диметиловый эфир имеет т. пл. 212° (из CH_3OH). Из метанольного р-ра, использовавшегося для очистки, выделяют 7 *г* смеси моно- и дикарбоновых к-т дифенила, главным образом, 4-монокарбоновую к-ту. Применяя ZnO, свинцовый глет или Pb, получают такие же результаты.

В. Красева

64503 П. Способ окисления ароматических соединений (Oxidation process) [California Research Corp.]. Англ. пат. 719695, 8.12.54

Окислением алкилароматич. углеводородов (**I**) и (или) алкилароматич. карбоновых к-т путем контактирования их с S и (или) неорганич. серусодержащими соединениями (СС) (валентность S > 2, но < 6) и водой в присутствии NH_3 при т-ре > 290° получают ароматич. карбоновые к-ты, их амиды и соли. **I**, имеющие хотя бы один H-атом у α-C-атома, окисляются легче, чем соединения, имеющие лишь четвертич. α-C-атом, требуют более продолжительного времени и (или) повышенной т-ры. В качестве окислителей используют растворимый в воде полисульфид или СС, превращающееся в S в условиях р-ции, напр. смесь H_2S и SO_2, SO_2 или сульфитов; общее содержание S до 6%. Выгодно во всех случаях вносить небольшое кол-во S. Степень окисления можно контролировать, изменяя кол-во S, напр. ксилол можно окислить до фталевой к-ты (**II**), при наличии > 6 *г-атом.* S на 1 *г-моль* ксилола, или до смеси **II** и толуиловой к-ты (**III**) при меньшем кол-ве S. Применяют значительный избыток H_2O и NH_3. Источником NH_3 служат $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, $(NH_4)S$ или $(NH_4)_2CO_3$. Интервал

т-ры 290—360°, давл. 70—210 *ат*. Для отделения S от продуктов р-ции их растворяют в NaOH, фильтруют и выделяют подкислением H_2SO_4. H_2S и NH_3 могут быть вновь возвращены в процесс. *n*-Ксилол (**IV**) с примесью *м*-ксилола (**V**) и этилбензола (**VI**) нагревают с S и водн. NH_3 (молярное отношение 1 : 8 : 10) при 300° и 207 *ат*, затем отгоняют H_2S и NH_3, а полученные амиды и NH_4-соли переводят в Na-соли кипячением с NaOH (на этой стадии можно использовать гидролиз сильными к-тами). Подкисляют до pH 6 и отфильтровывают S, фильтрат подкисляют до pH 3, выделяют терефталевую к-ту (**VII**). Аналогично окислены: 1) фракция C_8 — ароматич. сырья (~80% **IV** и **V** с *о*-ксилолом, **VI** и парафиновыми углеводородами); 2) смесь толуиловых к-т, полученная окислением воздухом жидких ксилолов в присутствии Со-катализатора; получена смесь фталевых к-т; 3) **VI** в C_6H_5-COOH (в виде бензамида и $C_6H_5COONH_4$); 4) дурол в пиромеллитовую к-ту; 5) мезитилен в смесь моно- и дикарбоновых к-т (преимущественно в 5-метилизофталевую к-ту) и 1,3,5-бензолтрикарбоновую к-ту. Смесь **IV**, S и NH_3 (1 : 7 : 6) пропускают через нагретый змеевик из нержавеющей стали и получают **III** и **VII**. α-Метилнафталин окисляют водн. р-ром полисульфида и бисульфида аммония (получен суспендированием S в NH_4OH, пропусканием через смесь H_2S и затем SO_2). После нагревания смеси с NaOH получают α-нафтойную к-ту. В. Шведов

64504 П. Способ получения ароматических гидразосоединений. Кобаяси, Ямасаки (芳香族ヒドラゾ化合物の製造法. 小林正二,山先韜美), Японск. пат. 6875, 23.10.54

Ароматические гидразосоединения получают восстановлением ароматич. нитро-, нитрозо-, азокси- и азосоединений или их смеси амальгамами щель металлов. Восстанавливаемые в-ва эмульгируют в смеси органич. р-рителей и воды и проводят восстановление в присутствии поверхностноактивных в-в и ускорителей р-ции — Fe, графита, угля. Способ применим для восстановления замещ. в ядре нитро-, нитрозо-, азокси- и азосоединений, а также для восстановления азонафталина. Р-р 20 ч. $C_6H_5NO_2$ (**I**) в 100 ч. ксилола смешивают с 100 ч. 0,05%-ной мыльной воды, при перемешивании добавляют 7000 ч. 0,3%-ной Na-амальгамы (**II**), поднимают т-ру до 90° и нагревают 2 часа, охлаждают и выделяют гидразобензол (**III**), выход 90%. Р-р 20 ч. **I** в 100 ч. C_6H_6 смешивают с 100 ч. воды, прибавляют 2000 ч. 1%-ной **II** при перемешивании. Нагревают 2 часа при 90°, получают **III**, выход 90%. К смеси 20 ч. азоксибензола, 100 ч. сольвент-нафты, 3 ч. угля и 100 ч. воды прибавляют 3500 ч. 0,3%-ной **II**, нагревают 3 часа при 80—90°, охлаждают и выделяют **III**, выход 92%. К смеси 20 ч. 1,1-азонафталина, 100 ч. сольвент-нафты, 50 ч. воды и 3 ч. графита добавляют 500 ч. 3%-ной **II**, нагревают до 83—90°, после охлаждения выделяют 1,1-гидразонафталин, выход 95%.

В. Каратаев

64505 П. Ароматические гидроперекиси, содержащие нитрогруппу. Коннер (Nitrated aromatic hydroperoxides. Conner Joshua C., Jr) [Hercules Powder Co.]. Пат США 2718530, 20.09.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8729 (англ.)]

Новый класс гидроперекисей получают окислением различных нитрованных ароматич.-алифатич. углеводородов газами, содержащими O_2. Смесь 100 *г* *n*-нитрокумола, 3,1 *г* 97,6%-ной $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ (инициатор окисления) и 200 *г* 0,5%-ного водн. NaOH нагревают до 90° и пропускают 54 часа O_2 (100 *мл* в 1 мин.). Получают 75 *г* желтого продукта, содержащего *n*-$O_2NC_6H_4C(CH_3)_2OOH$ в качестве основного продукта окисления. Аналогично получают следующие соединения общей ф-лы $RC(CH_3)_2OOH$, где R = 4,3-$CH_3(O_2N)$—C_6H_3, *n*-$O_2NC_6H_4$ и 2,4-$(O_2N)_2C_6H_3$, а также гидроперекиси ф-л *n*-$O_2NC_6H_4CH(CH_3)OOH$ и 2,1,4-$O_2NC_6H_3$-$[C(CH_3)_2OOH]_2$. Полученные гидроперекиси легко разлагаются кислыми катализаторами, напр. кислой бентонитовой глиной, на соответствующий нитрофенол и алифатич. кетон или альдегид. В. Красева

64506 П. Способ получения динитрила изофталевой или терефталевой кислоты. Керстинг (Verfahren zur Herstellung von Iso- bzw. Terephthalsäuredinitril. Kersting Adolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 954241, 13.12.56

1,3-Диалкилбензолы или 1,4-диалкилбензолы вводят в р-цию со смесью NH_3 и воздуха в газовой фазе при 350—600° (лучше 400—500°) в присутствии катализатора (К), применяемого для синтеза малеинового ангидрида. Особенно пригоден К, приготовленный из 21 ч. V_2O_5, 50 ч. $(HOOC)_2$, 21 ч. NH_4Cl, 77 ч. NH_4-молибдата и 920 ч. TiO_2. Способ характеризуется тем, что на 1 моль углеводорода берут ⩾10 молей NH_3 и объемное отношение NH_3 : воздух поддерживают в пределах от 1 : 7 до 1 : 6. Над 2 *л* вышеуказанного К пропускают в 1 час при 380° 34 *г* *n*-ксилола, 1600 *л* воздуха и 135 *л* NH_3. Охлаждением выходящих газов получают бесцветный динитрил терефталевой к-ты (**I**, к-та), выход 71,2%, содержащего следы нитрила *n*-толуиловой к-ты. Отходящие газы содержат 0,2 об. % CO_2. Динитрил **I** очищают перегонкой при нормальном давлении, т-ра плавления чистого продукта 224—225°. При р-ции 40 *г* *n*-ксилола, 1600 *л* воздуха и 130 *л* NH_3-газа (1 час, 390°) выход динитрила 67%. Р-цией 34 *г* *м*-ксилола, 1600 *л* воздуха и 135 *л* NH_3-газа (380°, 1 час) получают динитрил изофталевой к-ты, содержащий <2% нитрила *м*-толуиловой к-ты, выход 66%. Р-цией эквимолярного кол-ва *n*-цимола в условиях, описанных выше, получают динитрил **I**, выход 55%. Содержание CO_2 в отходящих газах 0,9—1,1 об. %. В. Красева

64507 П. Способ нейтрализации сульфокислот (Process for the neutralization of sulphonic acids) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 716521, 6.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 4, i 589 (англ.)]

Доп. к англ. пат. 707994 (РЖХим, 1956, 52091). Поток к-ты вводится в тесный контакт с потоком мелкораздробленного безводн. карбоната [последний берут с 2—8 (~5)%-ным избытком против теоретич. требуемого для нейтр-ции кол-ва]. pH продукта доводят до желаемой величины прибавлением к-ты. Б. Ф.

64508 П. Способ получения 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты. Хеденстрём, Стенберг (Förfarande för framställning av 4-klor-2-metylfenoxiättiksyra. Hedenström B., Stenberg J. E.) [Svenska Cellulosa AB]. Шведск. пат. 154441, 15.05.56

4-хлор-2-метилфеноксиуксусную к-ту (**I**) получают хлорированием 2-метилфеноксиуксусной к-ты (**II**) в р-ре в нефтяных углеводородах с т. кип. 150—300° (фракция с т. кип. 150—200°) или керосине с т. кип. 150—270°. Хлорирование начинают при т-ре кипения реакционной смеси или т-ре, немного ниже т-ры кипения. Во время хлорирования т-ру непрерывно снижают, но так, чтобы не наступала кристаллизация **I**. 88,3 *г* **II** и 400 *мл* нефтяной фракции (т. кип. 150—200°, *d* 0,77) нагревают до 140—150°, при этом **II** полностью растворяется. Пропускают Cl_2 в кол-ве, необходимом для монохлорирования. После пропускания 25% теоретич. необходимого кол-ва Cl_2 т-ру р-ции снижают до 120°. После завершения хлорирования реакционную массу охлаждают до т-ры ~20°. Получают 130 *г* технич. продукта, содержащего 20% р-рителя. После высушивания продукт содержит 87% **I** и 7% других феноксиуксусных к-т. Выход **I** 90%. 88,3 *г* **II** и 400 *мл* керосина (т. кип. 150—270°) нагревают до 140—150°. Хлорирование ведут как указано выше, получают 120 *г* технич. продукта, содержащего 20%

р-рителя. Сухой продукт содержит 86% I и 9% других феноксиуксусных к-т. Выход 88%. Б. Фабричный

64509 П. Получение 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты. Оба (2- メチル. 4- クロロ. フエノオキシ酢酸の製造法·大庭正則), [石原產業株式會社, Исихара сангё кабусики кайся]. Японск. пат. 3540,25.05.55

Улучшен способ получения 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной к-ты (I), являющейся средством уничтожения сорняков. Обычно для получения I хлорируют 2-метилфеноксиуксусную к-ту (II) в органич. р-рителях, что сопровождается образованием 2-метил-6-хлорфеноксиуксусной и 2-метил-4,6-дихлорфеноксиуксусной к-т. Предлагается способ хлорирования II в отсутствие органич. р-рителей; применяя для хлорирования расплавленную смесь 40% II и 60% I, имеющую т. пл. 119—120°, или расплавленную II, т-ра плавления которой (151—153°) снижается по мере образования I, получают высокий выход I; побочные продукты не образуются. 7 ч. II и 3 ч. I нагревают до плавления и при 120—130° пропускают теоретич. кол-во Cl_2 в течение 1 часа; получают I, выход 95—97%, т. пл. 118—120°. В расплавленную II при 150—160° пропускают 2 часа Cl_2, получают I, выход 90—95%, т. пл. 117—120°. В. Каратаев

64510 П. Способ получения сложного фенилового эфира 4-амино-2-оксибензойной кислоты или его хлоргидрата. Гримме, Вёльнер (Verfahren zur Herstellung von 4-Amino-2-oxybenzoesäurephenylester bzw. seinem Hydrochlorid. Grimme Walter, Wöllner Johannes) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 951215, 25.10.56

Фениловый эфир 4-амино-2-оксибензойной к-ты (I) или хлоргидрат I синтезируются взаимодействием 4-тиониламино-2-оксибензоилхлорида (получающегося из *п*-аминосалициловой к-ты, и $SOCl_2$) с фенолом и последующей обработкой продукта р-ции водой. В 50 *г* расплавленного фенола постепенно вносят 21,7 *г* измельченного 4-тиониламино-2-оксибензоилхлорида (т. пл. 78°), при этом происходит сильное разогревание. Осторожно вносят 8 *г* пиридина и смесь выдерживают 15 мин. при 60—70°, а затем выливают в воду. После многократного встряхивания с водой неочищ. I кристаллизуют из разб. спирта. 2-кратной кристаллизацией получают чистый I, т. пл. 148—149°. В. Фабричный

64511 П. Способ получения галоидированных ароматических аминов, содержащих β-оксиэтилсульфоновую группу. Хейна, Шумахер (Verfahren zur Herstellung halogenierter β-Oxyäthylsulfongruppen enthaltender aromatischer Amine. Heyna Johannes, Schumacher Willy) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 911733, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3003 (нем.)]

Указанные в-ва получают р-цией ароматич. аминов, содержащих в качестве заместителя β-оксиэтилсульфоновую группу, с галоидом. 1-Аминобензол-2-(β-оксиэтилсульфон) растворяют в разб. HCl и смешивают при 30—35° с конц. H_2O_2; получают 1-амино-2,6-дибромбензол-4-(β-оксиэтилсульфон), т. пл. 128—129°. Аналогично получают 1-амино-2,6-дибромбензол-4-(β-оксиэтилсульфон), т. пл. 178—179°, 1-амино-2,6-дихлорбензол-4-(β-оксиэтилсульфон), т. пл. 149°; 1-амино-2-бромбензол-4-(β-оксиэтилсульфон); т. пл. 116°; 1-амино-2,6-дихлорбензол-4-(β-оксиэтилсульфон), т. пл. 148—149° и 1-амино-2-нитро-6-хлор-4-(β-оксиэтилсульфон), т. пл. 168—169°. Получаемые в-ва могут применяться в качестве полупродуктов для красителей, вспомогательных текстильных в-в, пластич. масс и средств для борьбы с вредителями. Б. Фабричный

64512 П. Способ получения алкоксифенил-ω-диметиламиноалкилкарбинолов. Канэко, Саэки, Осэ (アルコキシフエニル-ω-ジメチルアミノアルキルカルビノールの製造法. 金子秀彥, 佐伯武治, 於勢眞輔) [大日本製藥株式會社, Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3678,30.05.55

Алкоксифенил-ω-диметиламиноалкилкарбинолы общей ф-лы $ROC_6H_4CHOH(CH_2)_nN(CH_3)_2$ (R — алкил; $n = 3$—6) получают по р-ции Гриньяра из галоидных ω-диметиламиноалкилов общей ф-лы $X(CH_2)_nN(CH_3)_2$ (X — галоид) и алкоксизамещ. бензальдегидов общей ф-лы ROC_6H_4CHO. К смеси 2,5 *г* металлич. Mg и небольшого кол-ва J_2 в 20 *мл* сухого эфира при размешивании приливают 0,2 *мл* CH_3J, нагревают до 40—45° и в течение 30 мин. приливают по каплям р-р 12 *г* 1-хлорпропил-3-диметиламина в 20 *мл* сухого эфира, перемешивают 1 час, затем осторожно приливают р-р 13 *г* *м*-метоксибензальдегида в 50 *мл* сухого эфира и размешивают 5 час. при 45—50°. Продукт р-ции разлагают выливанием в водн. р-р NH_4Cl, извлекают эфиром невошедшие в р-цию в-ва, водн. р-р подщелачивают содой, извлекают эфиром, экстракт сушат Na_2SO_4 и перегонкой выделяют 7 *г* *м*-метоксифенил-3-диметиламинопропилкарбинола, т. кип. 128—130°/0,1 *мм*; йодметилат, т. пл. 192—193,5° (из сп.). Аналогично с применением 9,5 *г* 1-хлорпропил-3-диметиламина и 10 *г* *п*-метоксибензальдегида получают 4,5 *г* *п*-метоксифенил-3-диметиламинопропилкарбинола, т. кип. 132—135°/0,1 *мм*; йодметилат, т. пл. 196—197° (из сп.); с применением 5 *г* 1-хлор-5-диметиламинопентана (получен р-цией 5-диметилпентанола-1 с $SOCl_2$), 0,9 *г* Mg-стружки и 4 *г* *м*-метоксибензальдегида получают 1,8 *г* *м*-метоксифенил-5-диметиламинопентилкарбинола, т. кип. 120—127°/0,08 *мм*. С. Петрова

64513 П. (1-оксифенил)-1-окси-2-аралкиламинопропаны. Бамм (1-hydroxyphenyl)-1-hydroxy-2-aralkylamino-propanes. Bumm E.) [Troponwerke Dinklage & Co]. Англ. пат. 711905, 14.07.54

Соединения типа $HOC_6H_4CHOHCH(CH_3)NHRC_6H_5$, где C_6H_5 может иметь заместители, напр. алкилы, R — прямая или разветвленная алкиленовая цепь (2—5 атомов С), синтезируют следующими путями: 1) восстановлением соответствующих кетонов амальгамой Al или каталитич. гидрированием (КГ); 2) из *м*-бензилоксисоединений (I) путем КГ; 3) из их производных, этерифицированных по фенольному гидроксилу карбоновыми или сульфокислотами, кислотным или щел. гидролизом; 4) КГ бензиловых эфиров (БЭ) соответствующих кетонов; 5) КГ смеси *м*-$HOC_6H_4CHONCH(CH_3)NH_2$ или I с аралкил- или аралкенилальдегидом или кетоном (II); 6) КГ смеси *м*-$HOC_6H_4COCH(CH_3)NH_2$ или его БЭ с II; 7) КГ смеси *м*-$HOC_6H_4CHONCOCH_3$ или I и аралкиламина (III); 8) КГ смеси *м*-HOC_6H_4-$COCOCH_3$ или его БЭ и III. Получены (в скобках номер метода): 1-(*м*-оксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанол (1,7,8); 1-(*м*-оксифенил)-2-(α-метил-β-фенилэтиламино)-пропанол (4,5); 1-(*м*-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанол (2,3,4,5); 1-(*м*-оксифенил)-2-(α- метил-γ-фенилпропиламино)-пропанол (1, 4, 7); 1-(*м*-оксифенил)-2- (α-метил-γ- фенилбутиламино)-пропанол (4,5). Применяя в качестве исходного в-ва оптически активный *м*-оксифенилацетилкарбинол (метод 7), получают оптически активный продукт р-ции. Соединения *м*-$ZOC_6H_4CHOHCH(CH_3)NHRC_6H_5$, где $Z = C_6H_5CO$, $R'CO$, $R'SO_2$, получают по 1, 5, 6, 7 и 8. По (1) получены бромгидрат 1-(*м*-бензилоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанола и хлоргидрат соответствующего *п*-толуолсульфоксипроизводного. Соединения *м*-$XOC_6H_4COCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (IV), где X = H, C_6H_5CO, $R'CO$, $R'SO_2$ — получают взаимодействием *м*-$XOC_6H_4COCH(CH_3)Hal$ и III. Получены IV $X = C_6H_5CO$ и $R = —(CH_2)_2$, $—(CH_2)_3—$, $—CH(CH_3)—(CH_2)_2$ и $—CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)$; $X = п$-$CH_3C_6H_4SO_2$, $R = —(CH_2)_2$; X = H; $R = (CH_2)_2—$; $—(CH_2)_3—$ путем КГ

БЭ. *м*-Бензилоксибензальдегид превращают в оксим, его дегидрируют в *м*-бензилоксибензонитрил, р-цией которого с C_2H_5MgBr получают *м*-бензилоксипропиофенон, бромирование которого дает *м*-бензилокси-α-бромпропиофенон. *м*-(*n*-Толуолсульфокси)-α-бромпропиофенон получают этерификацией оксипропиофенона толуолсульфохлоридом и последующим бромированием продукта р-ции. 1-(*м*-оксифенил)-2-аминопропанол (хлоргидрат) получают КГ *м*-бензилоксиизонитрозопропиофенона. В. Шведов

64514 П. Способ очистки *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида. Окамото, Кото, Танигути (アセタミノベンゼンサルフオニルクロライドの精製法，岡本健太郎，光藤格，谷口讓)，[住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 275, 20.01.54

Выделенный из реакционной массы влажный *n*-ацетиламинобензолсульфохлорид (I) очищают растворением в ацетоне (II) и извлечением толуолом (III), после чего отгонкой р-рителей выделяют чистый I. 6 *кг* 52,4%-ной пасты влажного I растворяют при перемешивании в 8 *л* II, прибавляют 7 *л* III и отделяют 14,1 *кг* органич. слоя (р-р I и II в III) от 3,56 *кг* водн. слоя. Водн. слой извлекают 7 *л* III и разделяют на 6,4 *кг* органич. слоя и 2,89 *кг* водн. слоя. Органич. слои соединяют, при 200 *мм* рт. ст. отгоняют II, а затем 8,8 *кг* III, по охлаждении остатка отфильтровывают 2,97 *кг* I, т. пл. 148°. В фильтрате содержится 7,63 *кг* III. Р-рители регенерируют. С. Петрова

64515 П. Способ производства сульфотиомочевины. Момонои, Ямагути (スルフアチオ尿素の製造法．桃井希義，山口修) [信越化學工業株式會社, Синъэцу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3136, 2.06.54

Существующие методы получения сульфотиомочевины (I) разложением *n*-ацетиламинобензолсульфонил-S-алкил (или аралкил)-тиомочевины, нагреванием при повышенном давлении с спиртовыми р-рами NaHS или NH_4HS были трудно осуществимы в промышленных условиях. Найдено, что *n*-ацетиламинобензолсульфонилтиомочевина образуется с выходом ~ 100% при нагревании при обычном давлении *n*-ацетиламинобензолсульфонил-S-алкил (или аралкил)-изотиомочевины (II) со спирт. или водно-спирт. р-рами различных сульфидов щел. металлов (Na_2S, Na_2S_3, Na_2S_5); при этой р-ции может также происходить омыление ацетиламиногруппы в пара-положении. К 80 *г* продажного $Na_2S \cdot 9H_2O$ добавляют 150 *мл* CH_3OH, нагревают, затем добавляют 43 *г* S и нагревают до растворения; к полученному р-ру прибавляют 60,5 *г* II и перемешивают при нагревании, после затвердевания нагревают 1 час при 100°, охлаждают, добавляют 2,5 *л* воды, подкисляют HCl до сильно кислой р-ции, выделившееся в-во растворяют в 1,7 *л* р-ра $NaHCO_3$, фильтруют, фильтрат подкисляют HCl, получают I, выход 97%, т. пл. 197—198°. Растворяют 5,8 *г* Na в 190 *мл* абс. спирта, насыщают р-р H_2S и прибавляют 12 *г* S; при нагревании добавляют 60,5 *г* II, после окончания р-ции продолжают нагревание еще 30 мин.; после охлаждения реакционную массу растворяют в воде и выделяют I, как указано выше, выход 98%. В. Каратаев

64516 П. Способ получения смешанных фенилаллиловых эфиров ортокремневой кислоты. Вейгель (Verfahren zur Herstellung von Phenylallylorthosilicaten. Weigel Fritz) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 954245, 13.12.56

Способ заключается во взаимодействии $(C_6H_5O)_4Si$ с $CH_2{=}CHCH_2OH$. Один моль $(C_6H_5O)_4Si$ нагревают с одним молем $CH_2{=}CHCH_2OH$ 10 час. при 140° с обратным холодильником, отгоняют C_6H_5OH, получают $(C_6H_5O)_3SiOCH_2CH{=}CH_2$; с т. кип. 150—200°/2 *мм*. Так как при этой т-ре соединения с аллильными остатками полимеризуются, в-во не перегонялось, а определялся мол. вес и содержание Si. Из одного моля $(C_6H_5O)_4Si$ и двух молей $CH_2{=}CHCH_2OH$ при нагревании 10 час. аналогично получают $(C_6H_5O)_2Si(OCH_2CH = CH_2)_2$. Полученные Si-соединения могут быть использованы для получения лаков и изолирующих в-в. Г. А. Швехгеймер

64517 П. Способ получения антрахинона каталитическим парофазным окислением антрацена. Ятани, Симада, Сакуяма, Таё (接觸氣相酸化によるアンスラキノンの製造法．八谷泰造，嶋田吉英，佐久山譏，犬伏佳郎)，Японск. пат. 4627, 26.07.54

Катализатор окисления антрацена в паровой фазе содержит V_2O_5 или ванадаты Ag, Sn, Pb, Co или Cu, к которым может быть добавлена окись Mo, W, U, Fe или Mn; на каждый моль V_2O_5 или ванадата прибавляют < 1 моля соли щел. металла, напр. Na_2CO_3, K_2SO_4, KCl, CsCl или RbCl. Э. Тукачинская

64518 П. Способ получения оксима 2-ацетил-3,4-*бис*-(оксиметил)-фурана или его диэфиров (Fremgangsmåde til fremstilling af 2-acetyl-3,4-bis-(hydroxymetyl)-furanozim eller dens diestre) [A/S Sadolin & Holmblad]. Датск. пат. 80973, 14.05.56

Соединения общей ф-лы $\overline{OCH{=}C(CH_2OR)C(CH_2OR){=}}$ $\underline{{=}CC(CH_3){=}NOH}$, где R = H или ацил, получают р-цией 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацилоксиметил)-фурана с солью гидроксиламина и (в случае надобности) гидролизом продукта р-ции. 18,5 *г* 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана смешивают с 9,2 *г* безводн. CH_3COONa и 6,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, к смеси прибавляют 80 *мл* спирта и нагревают 5 час. с обратным холодильником. Теплую смесь фильтруют и спирт отгоняют в вакууме. Остаток представляет собой бесцветную жидкость, которая при добавлении воды и последующем охлаждении легко кристаллизуется. После промывки водой и сушки получают 17,6 *г* (выход ~ 90%) оксима 2-ацетил-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана, т. пл. 79—81 (из эф.). Получаемые продукты пригодны как промежуточные в-ва для синтеза замещ. 3-пиридолов, напр. витамина B_6. Б. Фабричный

64519 П. Способ получения 3,4,5-триоксотетрагидропирана. Баттенберг (Verfahren zur Herstellung von 3,4,5-Trioxotetrahydropyran. Battenberg Ernst) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 952814, 22.11.56

Целлюлозу, окисленную NO_2, подвергают кислому гидролизу в атмосфере CO_2 под давл. 10—20 *ати* (~ 17 *ати*) при т-ре > 100° (~ 125°), продукт р-ции экстрагируют органич. р-рителем. В автоклав помещают 1000 *г* окисленной NO_2 целлюлозы, содержащей 10% COOH-групп и 2% CO-групп, добавляют 10 *л* воды и нагревают под давлением CO_2 до 125°. Давление в автоклаве в течение 3 час. поддерживают на уровне 10—15 *ати*. Водн. р-р экстрагируют эфиром. После отгонки р-рителя остается кристаллич. продукт, в основном состоящий из 3,4,5-триоксотетрагидропирана (I). Фракционированной сублимацией в вакууме получают 31 *г* чистого I, т. пл. 202°. I можно применять как полупродукт. В. Красева

64520 П. Способ получения хромон-2-альдегидов и их ацеталей. Шпениг, Хензель (Verfahren zur Herstellung von Chromon-2-aldehyden bzw. deren Acetalen. Spänig Hermann, Hensel Hans-Ruprecht) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 951632, 31.10.56

Хромон-2-альдегиды и их ацетали, пригодные как полупродукты для произ-ва красителей и лекарственных в-в, получают р-цией диалкоксиуксусных эфиров с *о*-оксиацетофеноном или его производными, содержащими заместители в ядре в присутствии ~ 2 молей

щел. конденсирующего средства, образовавшийся енолят нагревают с кислым конденсирующим средством и, в случае надобности, полученный ацеталь расщепляют к-тами. К р-ру 50 ч. Na в 900 *мл* абс. спирта быстро приливают смесь 136 ч. *о*-оксиацетофенона и 260 ч. *н*-бутилового эфира ди-(*н*-бутокси)-уксусной к-ты (т. кип. 160—165°/20 *мм*), кипятят 12 час. и отгоняют спирт при небольшом вакууме, к концу прибавляют ~ 1000 ч. толуола в качестве азеотропообразователя и нагревают до 140—150°. Около 200 ч. полученного Na-енолята кипятят 30 мин. с 400 ч. лед. CH_3COOH, 10 ч. безводн. $ZnCl_2$ и 5 ч. конц. HCl, извлечением эфиром или C_6H_6 выделяют 116 ч. ди-(*н*-бутил)-ацеталя хромон-2-альдегида, т. кип. 195—198°/ 1,5 *мм*. 10 ч. этого ацеталя кипятят с 100 ч. 10%-ной H_2SO_4 или смесью 10 ч. лед. CH_3COOH, 10 ч. 85%-ной HCOOH и 20 ч. воды, отгоняют *н*-бутиловый спирт водяным паром, извлекают $CHCl_3$ и удалением р-рителя выделяют хромон-2-альдегид, т. пл. 163—164° (из ацетона). Конденсацией 150 ч. 2-ацетил-4-метилфенола с 176 ч. этилового эфира диэтоксиуксусной к-ты в р-ре 50 ч. Na в 900 ч. абс. спирта и кипячением в течение 30 мин. полученного Na-енолята с лед. CH_3COOH получают 130 ч. диэтилацеталя 6-метилхромон-2-альдегида, т. кип. 215—217°/0,6 *мм*, т. пл. 66°. Кипячением этого ацеталя 30 мин. с 10-кратным кол-вом 10%-ной H_2SO_4 получают 6-метилхромон-2-альдегид, т. пл. 142°.

В. Уфимцев

64521 П. Новые фосфорсодержащие соединения и способ их получения (Nouveaux dérivés phosphorés et leur procédé de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhone — Poulenc]. Франц. пат. 1092439 (Aj.) 21.04.55 (Chimie et Industrie, 1956, **75**, № 5, 995) (франц.)

Вещества общей ф-лы (RO)(R′O)PCl(=X), где R и R′ — одинаковые или разные алкилы, напр., CH_3 или C_2H_5, X—O или S, конденсируют с щел. солью койевой к-ты (3-окси-γ-пирона) в присутствии р-рителя, напр., алифатич. спирта при т-ре его кипения или при т-ре ~ 20°.

В. Красева

64522 П. Процесс получения органических сульфониевых соединений. Бётхер (Organic sulphonium compounds and process for their preparation. Böttcher B.). Англ. пат. 729464, 4.05.55

Соединения общей ф-лы $[RC{=}C(R)SSC{=}\overset{+}{S}\;R']\overset{-}{X}$ (кольцо: RC…C=S) (R = H или органич. радикал; R′ — алкил; X — радикал органич. к-ты) и другие сульфониевые соединения получены при обработке водорастворимых сульфониевых производных 5-тион-1,2-дитиола (имеющие тиокетогруппу, не способную к енолизации) с водорастворимыми органич. металлич. соединениями, способными ионизироваться (напр., щел. металлич. солями органич. к-т). В примерах сульфониевые соединения синтезированы из: 1) метилсульфометилата 5-тион-3-(*п*-метоксифенил)-1,2-дитиола (I) и Na-соли салициловой к-ты; 2) I и Na-соли 1,2,5-сульфосалициловой к-ты (II); 3) метилсульфометилата 5-тион-3-фенил-1,2-дитиола и II; 4) метилсульфометилата 5-тион-3-фурил-2,2-дитиола и II; 5) I и Na-фенолята 1-окси-2-аминофенил-4-арсеноксида; 6) I и Na-производного тиомочевины; 7) I и хлоргидрата ди-Na-фенолята 3,3′-диамино-4,4′-диоксиарсенобензола; 8) I и Na-соли N,N′-*бис*-(4-окси-3- карбоксибензолсульфонил)- этилендиамина; 9) I и Na-соли 4-окси-3-карбоксибензолсульфонил-4′-окси-3′-карбоксианилида; 10) моно-K-соли янтарной к-ты и I; 11) Na-соли *п*-аминосалициловой к-ты и I.

Г. Швехгеймер

64523 П. Четвертичные аммониевые соединения, содержащие гидроксильную группу в γ-положении (Gamma-hydroxy quaternary ammonium compounds) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 733357. 13.07.55

Соединения ф-лы $C_6H_5CHRCH(OH)CH_2CH_2N(A)$-(R′)(X) (R — алкил, содержащий до 10 атомов C, циклоалкил, аралкил или арил; R′ — алкил, содержащий до 10 атомов C, аралкил, аллил или циннамил; N(A) — остаток вторичного амина; X — анион, напр., галоид) получают р-цией γ-окситретичных аминов с в-вами ф-лы R′X. Четвертичная аммониевая соль может быть превращена в соответствующее основание обработкой Ag_2O в водн. среде. Основание может быть нейтрализовано другой к-той, напр. H_3PO_4, для получения продукта с нужным X; предпочтительно, чтобы X был остатком неорганич. к-т, карбоновых к-т или сульфокислот. 1-фенил-1-изопропил-4-диметиламинобутанол-2 превращают в йодистый 3-окси-5-метил-4-фенилгексилтриметиламмоний, который переводят в соответствующее основание; обработкой основания H_3PO_4, CH_3COOH, H_2SO_4, C_6H_5COOH и *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают соли. Аналогично синтезируют йодистые 1-(3-окси-5-метил-4-фенилгексил)-1-метилпиперидиний, 4-циклогексил-3-окси-4-фенилбутилтриметиламмоний, 3-окси-4,5-дифениламилтриметиламмоний, 3-окси-4-фенилгексилтриметиламмоний, 1-метил-1-(3-окси-4,4-дифенилбутил)-пиперидиний, 1-(4,5-дифенил-3-оксиамил)-1-метилпиперидиний, 1-этил-1-(3-окси-5-метил-4-фенилгексил)-пиперидиний, бромистые 1-бензил-1-(3-окси-5-метил-4-фенилгексил)-пиперидиний, 1-(3-окси-5-метил-4-фенилгексил)-1-циннамилпиперидиний, 1-(3-окси-5-метил-4-фенилгексил)-1-аллилпиперидиний, метилсульфаты 3-окси-5-метил-4-фенилгексилтриметиламмония и 3-окси-4-фенилгептилтриметиламмония. 1-изопропил-1-фенил-4-(1-пиперидил)-бутанол-2, используемый в качестве исходного в-ва, получают восстановлением над PtO_2-катализатором хлоргидрата 1-изопропил-1-фенил-4-(1-пиперидил)-бутанола-2, синтезированного по р-ции Манниха из 3-фенил-4-метилпентанона-2, параформа и хлоргидрата пиперидина.

И. Шалавина

64524 П. Способ получения диаминонафтофеназинов. Эккерт, Шротт (Verfahren zur Herstellung von Diaminonaphthophenazinen. Eckert Wilhelm, Schrott Georg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 952896, 22.11.56

Диаминонафтофеназины получают конденсацией 1-хлор-2,4,5-тринитронафталина с ароматич. *о*-диаминами (*о*-фенилендиамин, 1-метил-3,4-диаминобензол, 1-хлор-3,4-диаминобензол, 1-этокси-3,4-диаминобензол) с последующим восстановлением продукта р-ции ($FeSO_4$ в присутствии р-ра NH_3). 9 ч. 1-(2-аминофенил)-амино-2,4,5-тринитронафталина (получен конденсацией 1-хлор-2,4,5-тринитронафталина с *о*-фенилендиамином в толуоле) растирают в шаровой мельнице с 75 ч. воды. Р-р 173 ч. кристаллич. $FeSO_4$ в 225 ч. воды смешивают с 105 объемн. ч. 25%-ного р-ра NH_3, к полученной смеси в течение 15 мин. прибавляют суспензию исходного в-ва в 175 *мл* воды, затем выдерживают 2 часа при 80—90°. Прибавлением разб. р-ра NH_3 все время поддерживают конц-ию NH_3. После охлаждения осадок отсасывают, промывают до нейтр. р-ции и сушат. Экстракцией спиртом получают 8,9-диаминонафтофеназин (темно-красные призмы, т. пл. 282—283°), который может быть очищен через хлоргидрат. Из 1-(2-амино-4-хлорфенил)-амино-2,4,5-тринитронафталина (получен конденсацией 1-хлор-2,4,5-тринитронафталина с 1-хлор-3,4-диаминобензолом в толуоле) получают 3-хлор-8,9-диаминонафтофеназин, коричневые иглы, т. пл. 242—245° (из сп.). Получены 3-этокси-8,9-диаминонафтофеназин, красно-коричневые призмы, т. пл. 262—263°, и 3-метил-8,9-диаминонафтофеназин, коричневые призмы, т. пл. 251—253° (из сп.). Диаминонафтофеназины являются ценными полупродуктами для получения красителей.

В. Красева

64525 П. Нитрофенилоксазолины и способ их получения. Слак (Nitrophenyl-oxazolines and processes of preparing the same. Slack Ronald) [Parle, Davis and Co.]. Пат. США 2718520, 20.09.55

2-дихлорметил-4- оксиметил-5-*n*-нитрофенил-Δ^2- оксазолин и 2-дихлорметил-4-*n*-нитрофенилоксиметил-Δ^2-оксазолин получают взаимодействием в безводн. органич. р-рителе (т-ра $\sim 20°$) 1-*n*-нитрофенил-2-аминопропан-1,3-диола с солью иминоэфира $HN=C(RO)CHCl_2$, где R — низший алкил. В. Шведов

64526 П. Метод и аппаратура для пиролиза органических соединений, дающих кетен. Халл, Сондерс (Method and apparatus for pyrolyzing ketenizable organic compounds. Hull David C., Saunders William R.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 507942, 7.12.54

Печь для пиролиза органич. соединений, дающих кетен, имеющая три соединенных между собой камеры, разделенных внутренними стенами. Во всю высоту каждой камеры установлены вертикальные змеевики из хромистой стали, последовательно соединенные между собой; внутри змеевиков — отражательные огнеупорные сердечники из карбида кремния, составленные из целого ряда секций; топочные газы проходят последовательно через секции. Метод пиролиза заключается в пропускании указанных соединений (напр., CH_3COOH) в паровой фазе при повышенных скоростях через нагретые змеевики, где эти соединения постепенно нагреваются и пиролизуются, часть тепла передается змеевикам радиацией от огнеупорных раскаленных сердечников. Приведена схема печи. И. Дорман

64527 П. Способ получения катализаторов для синтеза динитрилов. Мива, Уэно, Фудзимура (ダイニトリル製造用觸媒の製造法. 三輪一郎, 上野喜三郎,藤村隆) [東洋高壓工業株式會社, Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5514,2.09.54

Катализаторы (К) для получения динитрилов получают погружением силикагеля (I) в водн. р-р H_3PO_4, ванадиевой или молибденовой к-т или их смеси с прибавлением гидроокиси щел. металла до $pH > 7$. 4 *г* H_4VO_3 растворяют в 200 *мл* воды, прибавляют 37,6 *г* KOH и нагревают для удаления NH_3, р-р обрабатывают 52 *г* 89%-ной H_3PO_4 и добавляют воду до объема 1 *л*. 100 *г* I на 30 мин. погружают в этот р-р, отделяют от р-ра и сушат 3 часа при 300°. Над 60 *г* полученного К, измельченного до величины < 10 меш., при 350° пропускают 350 *мл/мин*. NH_3-газа и 28 *г* азелаиновой к-ты (II); в течение 2 час. получают 18,6 *г* динитрила II, выход 83,2%, и 1,2 *г* низкокипящей фракции (НФ). Используя тот же процесс при 420° с I в качестве К, получают 15,2 *г* динитрила II, выход 67,8% и 2 *г* НФ. Смесь 15 *г* NH_4-молибдата, 500 *мл* воды и 37,6 *г* KOH нагревают для удаления NH_3, прибавляют 46,3 *г* 89%-ной H_3PO_4 и добавляют воду до общего веса 1200 *г*; полученным р-ром аналогично обрабатывают 100 *г* I. При применении этого К в указанных выше условиях при 360° получают 18,4 *г* динитрила II, выход 82,4%, и 1,3 *г* НФ. К 3,2 *г* I прибавляют р-р 3 *г* KOH в 100 *мл* воды, затем 5 *г* NH_4VO_3 и еще 2 *г* KOH и нагревают для удаления NH_3, смешивают с 96,8 *г* I, прибавляют 5 *г* 98%-ной H_3PO_4 и 15% активированного каолина, измельчают до размера 6×6 *мм*, сушат и обжигают при 300°. При применении этого К при 380° получают 18,5 *г* динитрила II, выход 83%, и 1,3 *г* НФ. При применении этих К для обработки 28 *г* циклогександикарбоновой к-ты (III) при 350° получают 18,4 *г* динитрила III, выход 84,3%, а при 360° 18,3 *г* динитрила III, выход 83,8%. С. Петрова

См. также: *н*-Бутан, переработка 64373. Этилен, теломеризация 63401. Альдегиды и кетоны, разделение смесей 63406. Высшие жирные к-ты, синтез 63409. Циклопарафины, алкилирование 63430. Циклопентадиен, производные 63429. Этилендиаминтетрауксусная к-та, синтез 63420. Бензол, выделение 64340. Хлорбензол, нитрование 63466. *о*-Аминофенол, синтез 63475. *м*-Толуолсульфокислота, сульфирование 63384. Ароматич. соед., сульфирование 63491. Метилнафталины, выделение 64342.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

64528. О красителях на основе синтетической химии. Кониси (染料を中心とした合成化學. 小西謙三), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 1, 62—68 (японск.)

Краткий обзор химии красителей в связи с развитием органич. синтеза. С. Петрова

64529. О новых моноазосоединениях из фуроилацетариламидов. Часть II. Черниани (Su alcuni nuovi monoazoici da furoil-acetarilidi. Nota II. Cerniani Ado), Ricerca scient., 1956, **26**, № 8, 2404—2408 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описано получение 26 новых моноазокрасителей общей ф-лы $\underline{OCH=CHCH=C}COCH(N=NR)CONHR'$ (I) [R — остаток диазосоставляющей из 2-аминотиазола (II) или 2-аминобензтиазола (III); R′—арил], полученных сочетанием различных фуроилацетариламидов с солями диазониев из II и III. Характеристики поглощения I в р-ре диоксана ($\lambda_{макс} \sim 400$ *мμ*) показывают, что арилы ацилацетоариламидного остатка практически не влияют на окраску. I с участием III обладают на найлоне и ацетатном шелке лучшими прочностями к стирке и поту. 1 *г* (0,01 моля) II растворяют в 5 *мл* конц. H_2SO_4 и охлаждают до —5°, диазотируют нитрозилсерной к-той (из 0,8 *г* $NaNO_2$ и 3 *мл* конц. H_2SO_4) при т-ре $\leqslant 0°$ и размешивают при т-ре $\sim 0°$. Диазораствор прибавляют к щел. р-ру фуроилацетанилида (0,01 моля ариламида в 0,03 молях 10%-ного NaOH), размешивают при 5—10° до окончания р-ции, отфильтровывают и промывают холодным спиртом (тиазолилазо-2)-фуроилацетанилид, золотисто-желтые призмы, т. пл. 139—140° (из CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 395 *мμ* (lg ε 4,25). Аналогично получают следующие I (R — остаток II; указаны R′, т-ра плавления в °С, цвет красителя, максимум поглощения в *мμ* и lg ε): $C_6H_4CH_3$-*о*, 148—149, желтый, 397, 4,24; $C_6H_4CH_3$-*n*, 155—156, желтый, 398, 4,24; $C_6H_4OCH_3$-*о*, 197—198, золотисто-желтый, 398, 4,24; $C_6H_4OCH_3$-*n*, 172—173, золотисто-оранжевый, 399, 4,31; $C_6H_4OC_2H_5$-*n*, 169—170, оранжевый, 400, 4,21; C_6H_4Cl-*м*, 183—185, желтый, 396, 4,24; C_6H_4Cl-*n*, 200—202, золотисто-желтый, 396, 4,24; C_6H_4Br-*n*, 200—201, желтый, 396, 4,24; $C_{10}H_7$-α, 195—196, желто-оранжевый, 399, 4,23; $C_{10}H_7$-β, 220—222, желтый, 399, 4,23; C_3H_2NS (тиазолил), 218—219, розово-оранжевый, 399, 4,23; C_7H_4NS (бензтиазолил), 214—216, оранжевый, 399, 4,28; и следующие I (R остаток III; остальные указания аналогично): C_6H_5, 185—186, оранжевый, 395, 4,35; $C_6H_4CH_3$-*о*, 209—210, желто-оранжевый, 396, 4,35; $C_6H_4CH_3$-*n*, 198—200, желтый, 397, 4,34; $C_6H_4OCH_3$-*о*, 205—207, желтый, 398, 4,35; $C_6H_4OCH_3$-*n*, 197—198, оранжевый, 400, 4,33; $C_6H_4OC_2H_5$-*n*, 177—178, оранжевый, 398, 4,33; C_6H_4Cl-*м*, 205—207, желтый 395, 4,36; C_6H_5Cl-*n*, 225—227, желтый, 397, 4,36; C_6H_4Br-*n*, 234—235, желто-оранжевый, 397, 4,35; $C_{10}H_7$-α, 215—216, золотисто-желтый, 401, 4,34; $C_{10}H_7$-β, 229—230, желтый, 400, 4,35; C_3H_2NS (тиазолил), 218—219, желтый, 400, 4,32; C_7H_4NS (бензтиазолил), 242—244, желтый, 402, 4,39. (Часть I, см. РЖХим, 1957, 28242). В. Уфимцев

64530 К. **Кубовые красители. Ред. Кэлин** (Coloranti de cadă. Red. Călin C. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 143 p., il.) (рум.)

64531 К. **Химия и технология органических красителей (Учебн. пособие для хим. техникумов М-ва хим. пром-сти). Чекалин М. А.** М., Госхимиздат, 1956, 575 стр., илл., 14 р. 30 к.

64532 П. **Азокрасители, их получение и применение.** (Colorants azoïques, leur préparation et leurs applications) [Sandoz S. A.]. Франц. пат. 1107888, 5.01.56

Азокрасители ряда ацилацетиламиноалканов получают сочетанием 1 моля диазотированного аминобензола ф-лы (I).

(R — OH или OCH_3; R^1 — H, CH_3 или $NHCOCH_3$; R^2—SO_2-алкил, —SO_2NHR^3, — $SO_2NHC_6H_4R^4$ или —$SO_2NCH_2CH_2$ — R^5 — CH_2CH_2; R^3 — H, Cl, CH_3 или SO_2NHR^4; R^4 — H, низший алкил или алкоксиалкил; R^5 — простая связь, —O— или низший алкил) с 1 молем ацилацетиламиноалкана ф-лы $R^6C(OH) = CHCONHR^7$ (R^6 — алкил или арил; R^7 — алкил с 6—18 атомами C) или с 1 молем смеси двух или более ацетиламиноалканов. Затем полученный моноазокраситель или смесь обрабатывают в-вом, отдающим тяжелый металл, напр., Co. Полученные моноазокрасители, не содержащие металла, и их комплексы с тяжелыми металлами окрашивают шерсть, шелк, кожу и искусств. азотсодержащие волокна. Диазотируют обычным способом 20,2 ч. 2-аминофенол-4-метилсульфамида (II), суспензию диазосоединения при 0°—5° и энергичном размешивании приливают к р-ру 22 ч. 1-ацетоацетиламиногексана (III), 40 ч. соды, ~27 ч. р-ра 30%-ного NaOH в 300 ч. воды. После декантации растворяют полученный смолообразный моноазокраситель в разб. NaOH и постепенно подкисляют HCl (к-той) при 20°, осажденный краситель (К) отфильтровывают и сушат под вакуумом при 25—30°, получают коричневый порошок К. Для превращения его в Co-комплекс к суспензии 8,6 ч. полученного моноазокрасителя в 100 ч. воды прибавляют при 25° и перемешивании р-р тартрата Na и Co (полученный из 3,5 ч. кристаллич. $CoSO_4$, 19,3 ч. 4,8%-ного р-ра винной к-ты и 4,7 ч. 30%-ного р-ра NaOH), выпавший осадок Co-комплекса растворяют прибавлением NaOH, р-р перемешивают в течение 1 часа при 25°, затем вливают при размешивании в насыщ. р-р NaCl, отфильтровывают выпавший Co-содержащий К, сушат при 40—50° и получают растворимый в воде желто-коричневый порошок, окрашивающий волокна шерсти, шелка, синтетич. полиамидные волокна и кожу из нейтр. или слабокислой ванны в зеленовато-желтый цвет, прочный к свету, валке, стирке и поту. Аналогично получены следующие К: 2-аминофенол-4-сульфамид (IV)→1-ацетоацетиламино-2-бутилбутан; IV→1-ацетоацетиламино-1-диметил-3-диметилбутан (V); 2-аминофенол-4-этилсульфонил→V; IV→1-ацетоацетиламинооктан (VI); 2-аминофенол-4-бутилсульфонил→VI; II→VI; IV→1-ацетоацетиламинодекан; IV→смесь 50% 1-ацетоацетиламинододекана (VII) и 50% 1-ацетоацетиламинопентадекана (VIII), IV→смесь 75% VI и 25% 1-ацетоацетиламинооктадекана; IV→смесь 40% VII, 40%-1-ацетоацетиламинотетрадекана и 20% VIII; IV—VII; IV→1-бензоилацетиламинооктан; IV→1-(3′-бром)-бензоилацетиламиногексан; IV→III; II→V; 2-аминофенол-4-(3′-метокси)-пропилсульфамид→III; 2-аминофенол-4-(3′-этокси)-пропилсульфамид → 1-(4′-нитробензоил)-ацетиламинооктан; 2-аминофенол-4-морфолилсульфамид → → III; 2-аминофенол-4-пирролидилсульфамид → III; 2-амино-6-метилфенол-4-сульфамид→III; 2-амино-6-ацетиламинофенол-4-сульфамид → III; 2-аминофенол-4-(2′-метоксиэтил)-сульфамид→1-(2′-хлорбензоил)-ацетиламиногексан; 2-аминофенол 4-(2′-этоксиэтил)-сульфамид → 1-(4′-фторбензоил)-ацетиламинооктан; 2-аминофенол-4-сульфанилид→III; 2-аминофенол-4-(4′-метилсульфанилид)→III; 2-аминофенол-4-(2′-хлорсульфанилид)→III; 2-аминофенол-4-(3′-сульфамидосульфанилид) → III; 2-аминофенол-4-(4′-метилсульфамидосульфанилид)→III. Все выкраски Co-комплексами этих К на шерсти — зеленовато-желтого цвета. Приведен пример крашения шерсти К II→III.

О. Славина

64533 П. **Способ получения сульфированных моноазокрасителей. Хиндерман, Юнг** (Verfahren zur Herstellung von sulfonierten Monoazofarbstoffen. Hindermann Peter, Jung Jean-Pierre) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 926505, 18.04.55

Сульфированные моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — алкил с 8—12 атомами C; A — остаток бензольного или нафталинового ряда) получают сочетанием 1-арил-3-метилпиразолонов-5 бензольного или нафталинового ряда с диазотированными 2-аминобензойными к-тами или их алкильными эфирами, алкил которых содержит 8—12 атомов C, причем в составляющих должна присутствовать 1 сульфогруппа. При применении 2-аминобензойных к-т получаемые красители обрабатывают $SOCl_2$ для превращения в хлорангидрид карбоновой к-ты, а затем подвергают р-ции с алифатич. спиртом с 8—12 атомами C. Красители окрашивают шерстяные (ШВ) и аналогичные волокна из нейтр. или слабокислой ванны, в зеленовато-желтые — красновато-желтые цвета, получаемые окраски обладают очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Суспензию 27,7 ч. *н*-децилового эфира II (II — 2-аминобензойная к-та) (или 24,9 ч. *н*-октилового или 30,5 *г* *н*-додецилового эфира II) в 200 ч. воды и 30 ч. 30%-ной HCl при 0—2° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$, р-р диазосоединения постепенно приливают к р-ру 28,85 ч. 1-(2′-хлор-5′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 и 32 ч. 25%-ного водн. NH_3 в 400 ч. воды, образующийся гелеобразный краситель после многочасового перемешивания или прибавления 50 ч. KCl затвердевает, его отфильтровывают и промывают 2%-ным р-ром NaCl; он окрашивает ШВ в зеленовато-желтый цвет. 13,7 ч. II диазотируют и при 0° приливают к нейтр. на лакмус р-ру 25,4 ч. 1-(4′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 (III), по окончании сочетания приливают 50 ч. 30%-ной HCl и отфильтровывают краситель. Смесь 40,2 ч. высушенного красителя и 300 ч. $SOCl_2$ нагревают 48 час. при 40—50°, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, хлорангидрид красителя суспендируют в 160 ч. C_6H_6, прибавляют 13 ч. октилового спирта [или 15,8 ч. децилового (IV) или 18,6 ч. додецилового спирта] и нагревают несколько часов при 60—65° до окончания этерификации, отгоняют C_6H_6, остаток растворяют в воде с прибавлением соды и высаливают KCl краситель октиловый эфир II→III, окрашивающий ШВ в красновато-желтый цвет. Описано получение аналогичных красителей из II, 1-(2′-хлор-5′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 и IV; II, 1-(3,4′-дихлор-6′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-4′ и IV; II, 1-(2′-метил-4′-хлор-5′-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 и IV; 2-амино-5-сульфобензойной к-ты (V), 1-(3′-хлорфенил)-3-метилпиразолона-5 и IV; V, 1-фенил-3-метилпиразолона-5 (VI) и IV; V, 1-(3′-метилфенил)-3-метилпиразолона-5 и IV. Аналогичные краси-

тели получают при применении вместо **V** 2-амино-4-сульфобензойной к-ты; *н*-децилового (или *н*-октилового, или *н*-додецилового) эфира **II**, 2-(6′-сульфонафтил)-3-метилпиразолона-5; *н*-децилового эфира **II** и 1-(4′-сульфонафтил)-3-метилпиразолона-5. В. Уфимцев

64534 П. Способ получения дис- и полиазокрасителей. Гранжан, Керер, Шнейдер, Штейнеман, Каппелер (Verfahren zur Herstellung von Dis- und Polyazofarbstoffen. Grandjean Philippe, Kehrer Fritz, Schneider Lukas, Steinemann Willy, Kappeler Markus) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 943661, 24.05.56

Патентуются дис- и полиазокрасители общей ф-лы (I)

$$[\overbrace{(R^3N{=}N{-})_n{-}R^2{-}N{=}N{-}R^1}^{A} - NHCOCY = CYCOA']M_m$$

(R^1 — одно- или двухъядерный остаток бензольного ряда или остаток нафталинового, пиразолонового или N-(ацетоацетил)-аминоарильного ряда, за исключением

CH_3, CO, N, CH=CH, SO_3H, SO_3H — II

остатка общей ф-лы (II); R^2 и R^3 — одно- или двухъядерные остатки бензольного ряда или остатки нафталинового, пиразолонового или N-(апетоацетил)-аминоарильного ряда, причем R^3 может содержать остаток, присоединенный через азогруппу; один Y — H, Cl, Br или CH_3, другой Y — H; M — Ni или Cu; *m* — целое число от 0 до 4; *n* — 0 или 1; A′ — остаток строения A или остаток аминоазосоединения любого другого строения, за исключением остатка, соединенного в положении 4 через NH-мостик с остатком дикарбоновой к-ты, содержащей группировку общей ф-лы **II**. При этом остаток A, по крайней мере один раз содержит комплексообразующую *о*-окси-, *о*-карбокси-, *о*-метокси- или *о*-карбоксиметокси-*о*′-оксиазогруппировку, а получаемые красители содержат ⩽6 азогрупп и необходимое кол-во групп, способствующих их растворению в воде; между CY и R′ или A′ могут содержаться один или несколько — CH = CH —, — NH —, — NH — CO —, — CO — — NH — и (или) — NH — CO — NH-мостиков. **I** получают из 2 молей аминоазосоединения общей ф-лы $[(R^3N = N-)_nR^2 - N = N - R^1 - NH_2)\,M_p$ (R^1 R^2 и R^3 имеют вышеуказанное значение; $p = 0$, 1 или 2), содержащей по крайней мере один раз вышеуказанную комплексообразующую группировку, или 2 молей смеси в любых соотношениях двух подобных аминоазосоединений или 2 молей смеси в любых соотношениях из подобного аминоазосоединения и любого другого аминоазосоединения, за исключением соединений, содержащих в положении 4 аминогруппу, связанную с остатком общей ф-лы **II**, путем конденсации их с 1 молем дигалоидангидрида дикарбоновой к-ты общей ф-лы COCl (или Br) — CX — CH — COCl (или Br) (**III**) (X — H, Cl, Br или CH_3), преимущественно в водн. среде и в присутствии связывающих свободную к-ту средств. **I** непосредственно или на волокне обрабатывают металлотдающими реагентами. **I** могут быть также получены конденсацией 1 моля **III** с 2 молями ароматич. амина или аминоазосоединения, содержащего один или несколько одно- или двухъядерных остатков бензольного ряда или нафталинового, пиразолонового или N-(ацетоацетил)-аминоарильного ряда и по крайней мере одну, способную к образованию азокрасителя, группу или заместитель, способный к превращению в указанную группу, или с 2 молями подобных аминов или аминоазосоединений, кроме содержащих остаток общей ф-лы **II** и соединений, у которых аминогруппа находится в положении 4. Полученные продукты конденсации сочетают с подходящими диазосоединениями или диазотируют и сочетают с подходящими азосоставляющими, в случае необходимости подвергая заместители превращению в группы, способные к образованию азокрасителей. В качестве указанных продуктов конденсации 1 моля **III** с 2 молями ароматич. амина или аминоазосоединения могут быть применены моно- или диамины общей ф-лы $H_2N - R^4 - NHCOCY = CYCONH - - R^4 - Z$ (Y — вышеуказанные значения; R^4 — одинаковые или различные одно- или двухъядерные остатки бензольного ряда или остатки нафталинового ряда; Z — амино-, нитро- или легко омыляемая ациламиногруппа), или диоксисоединения общей ф-лы $R^5NHCOCX = = CHCONHR^5$ (X — вышеуказанные значения; R^5 — одинаковые или различные, способные к азосочетанию остатки фенольного, нафтольного, пиразолонового или N-(ацетоацетил)-аминоарильного ряда, за исключением остатков общей ф-лы **II**) или монооксисоединения общей ф-лы $Z - R^4 - NHCOCY = CYCONHR^5$. **I** пригодны для крашения волокон хлопка или регенерированной целлюлозы по однованному способу или с последующей обработкой металлотдающими реагентами или в форме металлич. комплексов **I**. Получаемые окраски обладают очень хорошей светопрочностью и хорошими прочностями к мокрым обработкам. К р-ру 53,5 ч. аминодисазокрасителя 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4′-карбоновая к-та (**IV**) ← 2-амино-5-нитробензойная к-та (**V**) (восстановление) → *м*-толуидин (**VI**) в водн. р-ре NaOH при хорошем размешивании приливают по каплям при 20° смесь 7,7 ч. дихлорангидрида фумаровой к-ты (**VII**; к-та=**VIII**) и 8 ч. C_6H_6 и одновременно водн. р-р соды, постоянно поддерживая слабощел. р-цию, размешивают до исчезновения р-ции на свободную аминогруппу, высаливают NaCl и отфильтровывают тетракисазокраситель, окрашивающий в красно-оранжевый цвет (прочности окрасок значительно повышаются при обработке Cu-отдающими реагентами). Приведены примеры получения аналогичных красителей [указаны одинаковые или различные аминоазосоединения, соединенные через остаток **VIII**, способ применения для крашения в форме металлич. Cu-комплекса (МК) или с последующей обработкой Cu-отдающим реагентом (ПО), цвет окраски хлопковых волокон Cu-комплексом красителя; применение хлорангидридов других к-т и других металлов для комплексообразования отмечено специально; указываются также применяемые соотношения нескольких исходных красителей, если они берутся для конденсации не в равномолекулярных соотношениях]: **IV** ← 2-амино-5-(4′-нитробензоиламино)-бензойная к-та (**IX**) (восстановление) → **VI**, ПО, желтый; 2-нафтол-6-сульфокислота (**X**) ← 2-амино-5-ацетиламиноанизол-4-сульфокислота (гидролиз), МК и ПО, красновато-фиолетовый, синевато-красный; антраниловая к-та (**XI**) → 2-[4′-(4″-аминофенил)-фениламино]-5-нафтол-7,3″-дисульфокислота и 4-окси-4′-аминоазобензол-3-карбоновая к-та (**XII**), ПО, красновато-коричневый; **IV** ← **V** (восстановление) → **VI** и 4-оксианилин-5-сульфо-3-карбоновая к-та (**XIII**) → *м*-аминоацетанилид, ПО, оранжевый; **XIII** → *м*-аминоацетанилид и 2-амино-5-сульфобензойная к-та (**XIV**) → 1-(4′-аминофенил)-3-метил-5-пиразолон (**XV**), ПО, желтый; **X** ← 2-амино-5-ацетаминоанизол-4-сульфокислота (гидролиз) и 6-хлор-2-аминофенол-4-сульфокислота (**XVI**) → **XV**, МК и ПО, коричневый; 0,67 моля Cu-комплекса 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (**XVII**) ← дианизидин (**XVIII**) (щел.) → 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота и 1,33 моля **XII**, ПО, интенсивный зеленый; **IV** ← **V** (восстановление), ПО, желтый (этот краситель получают также конденсацией **V** с **VII**, последующим восстановлением нитрогруппы и сочетанием с **IV**); 2-амино-5-сульфамидбензойная к-та (**XIX**) → **XV**, ПО, чистый желтый; **XIV** → **XV**, дихлорангидрид малеиновой к-ты, ПО, желтый (Ni-комплекс, МК, желтый); **XIV** → **XV** и **XI** → **XV**, ПО, чистый желтый;

2-амино-5-(сульфо-2′-карбоксифениламид)-бензойная к-та → XV и V → 2-ацетоацетиламинобензойная к-та (восстановление), ПО, желтый; 2-окси-N-(4′-аминобензоил)-анилин-5-сульфо-3-карбоновая к-та → VI и XIV → XV, ПО, чистый желтый; XI (щел.) → 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота (XX) и XII, ПО, желто-коричневый; 0,5 моля 6-нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота (XXI) → XV и 1,5 моля XVI → XV, ПО, коричнево-красный; Cu-комплекс XVI (щел.) → XX и Cu-комплекс XVI → *м*-анизидин, ПО, красный; 2-аминофенол-4,6-дисульфокислота (XXII) (щел.) → XX и 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота (XXIII) (щел.) → XX, МК и ПО, бордо-красный; XVI (щел.) → XX и XXIII (щел.) → XX, ПО, фиолетово-красный; XIV → 4-ацетоацетиламино-4′-карбэтоксиаминостильбен-2,2′-дисульфокислота (гидролиз), ПО, зеленовато-желтый; 2-карбэтокси-5-нафтол-1,7-дисульфокислота ← V (восстановление), МК и ПО, бордо-красный (Ni-комплекс и смешанный NiCu-комплекс, МК, бордо-красный); 2-бензоиламино-5-нафтол-1,7-дисульфокислота ← V (восстановление), ПО, бордо-красный; 2-ацетиламино-5-нафтол-7-сульфокислота ← V (восстановление), ПО, красный. Указаны также аналогичные красители: *о*-карбоксиметоксианилин → XX и Cu-комплекс XXII → XX, МК и ПО, бордо-красный; анилин-2,5-дисульфокислота → 2-метокси-5-метиланилин (XXIV) → XV, ПО, бордо-красный; 0,7 моля XVI → 2-(4′-аминобензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислота и 1,3 моля XXIII → *м*-анизидин, ПО, фиолетовый; 0,6 моля XVI → XX и 1,4 моля XIV → 1-(3′-аминофенил)-3-метил-5-пиразолон, МК, коричневый; XIV → XX и XXI → XV, МК, красный, 0,8 моля XI → XX и 1,2 моля 2-амино-4-сульфобензойная к-та → XV, МК, желто-коричневый; XVII ← 2-амино-5-нитроанизол (XXV) (восстановление), МК, красновато-синий; 1-нафтол-3,8-дисульфокислота (XXVI) ← XXV (восстановление), МК, синевато-фиолетовый; XXVI ← XXV (восстановление) и 2-нафтол-4-сульфокислота (XXVII) ← XXV (восстановление), МК, красновато-фиолетовый; XVII ← XXV (восстановление) и XXVII ← XXV (восстановление), МК, фиолетовый; XXV → 2-нафтол-6,8-дисульфокислота (восстановление) и XXV → XXVII (восстановление), МК, бордо-красный; Cu-комплекс VI ← 1-(4′-амино-2′,2″-дисульфостильбенил-4″)-3-метил-5-пиразолон ← XIV, МК, красновато-желтый; 0,4 моля (или 1,8 моля) Cu-комплекса XIV → XV и 1,6 моля (или 0,2 моля) 2-(4′-аминобензоиламино)-фенол-4-сульфо-6-карбоновая к-та → VI, ПО, желтый; XIV → XV и XII, ПО, желтый; XIV → XV и 4-окси-4′-аминоазобензол-5-сульфо-3-карбоновая к-та). ПО, желтый; XIV → XV и 2-аминофенол-4-сульфамид → XV, ПО, красновато-желтый; 0,9 моля (или 1,4 моля) Cu-комплекса XIV → *п*-аминоацетоацетанилид (XXVIII) и 1,1 моля (или 0,6 моля) 2-(4′-аминобензоиламино)-фенол-4-сульфо-6-карбоновая к-та → VI, ПО, желтый; XIX → XV и 4-окси-4′-аминоазобензол-5-сульфо-3-карбоновая к-та, ПО, желтый; XIX → XV и 2-аминофенол-4-сульфокислота (XXIX) → XV, ПО, желтый; XVI → 1-(3′-аминофенил)-3-метил-5-пиразолон (XXX) и XII, ПО, желтый; XVI → XXX и 4-нитроанилин-2-карбоновая к-та → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-3′-сульфокислота (XXXI) (восстановление), ПО, оранжевый; Cu-комплекс XXI → XXXI (восстановление), ПО, красный; IX → 1-нафтол-6,8-дисульфокислота, ПО, красный; 4-нитроанилин-2-карбоновая к-та → X (восстановление), ПО, красный; XXIII → XX, МК, синевато-фиолетовый; 4-метилсульфонил-2-аминофенол (XXXII) → XX и XXXII → 2-(4′-аминобензоиламино)-5-нафтол-7-сульфокислота, ПО, бордо-красный; XVI → XXVIII, ПО, желтый; XVI → XXVIII и XXI → XXVIII, ПО, красновато-желтый; XXIX → XXVIII и XXI → XXVIII, ПО, красновато-желтый; XXIX → XXVIII, ПО, желтый; 6-нитро-2-аминофенол-4-сульфокислота (XXXIII) → XXVIII, ПО, оранжевый; XXXIII → XXVIII и XXI → XXVIII, ПО, оранж.; XXI → XXVIII, ПО, оранж.; XXI → XXVIII и XIV → XXVIII, ПО, красновато-желтый; XIV → XXVIII, ПО, зеленовато-желтый; XIV → XXVIII и XXIX ← XXVIII, МК, желтый; XIV → XXVIII и XXXIII → XXVIII, желто-коричневый; XXI → 1-амино-3-метокси-4-ацетоацетанилид (XXXIV), ПО, оранжевый; XXI → XXXIV и XVI → XXXIV, ПО, красновато-желтый; XXIX — XXXIV, ПО, желтый; XIV → XXXIV, ПО, зеленовато-желтый; 2-(3′-окси-4′-аминобензоиламино)-фенол-4-сульфо-6-карбоновая к-та → XXXIV, ПО, желтый; 2-аминофенол-4-сульфо-6-карбоновая к-та → 1-амино-3-хлор-4-ацетоацетанилид (XXXV), ПО, желтый; XXI → XXXV, ПО, оранжевый; XIV → XXXV, ПО, зеленовато-желтый; 2-амино-5-сульфо-(2′-карбоксифениламид)-бензойная к-та → XXXV, ПО, зеленовато-желтый; XVI → XXVIII и XXIX → XXXV, ПО, желтый; XXI → XXXIV и XIV → XXVIII, ПО, красновато-желтый; XXIX → XXXIV и 6-карбэтоксиамино-2-аминофенол-4-сульфокислота (XXXVI) → XXVIII, ПО, желтый; 2-амино-5-карбэтоксиаминобензойная к-та → XXXIV и XVI → XXVIII, ПО, желтый; 2-амино-5-ацетиламинобензойная к-та → XXXV и XXI → XXVIII, ПО, оранжевый; XXXIII → XXXIV и XIV → XXXV, ПО, красновато-желтый; XXXVI → XXVIII и XVI → XXXIV, ПО, желтый. 24,4 ч. XVIII диазотируют, и при 0° сочетают в содовой среде с р-ром 30,4 ч. XXVI, фильтруют и фильтрат с прибавлением пиридина сочетают с Cu-комплексом XVI → ди-(5-окси-7-сульфонафтил-2)-амид VIII (XXXVII), краситель высаливают, фильтруют и с одновременным деметилированием превращают в Cu-комплекс, ПО, синий. XXXVII получают конденсацией 2 молей XX с 1 молем VII. Аналогично получают следующие Cu-комплексы красителей (указан состав красителя, способ применения и цвет окраски волокон хлопка Cu-комплексом): 2-окси-4′-аминодифенилмочевина-5-сульфо-3,5′-дикарбоновая к-та → XXXVII, МК и ПО, бордо-красный; 4-нитро-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислота → XXIV → XXXVII, МК и ПО, зеленовато-серый; 4-оксианилин-3-карбоновая к-та → XXIV → ди-(8-окси-3,6-дисульфонафтил-1)-амид VIII, МК и ПО, зеленовато-синий; X I → XXXVII ← XI, МК и ПО, бордо-красный; XVI → XXXVII ← XIV, МК и ПО, бордо-красный; 156 ч. XVI → 558 ч. XXVII ← 137 ч. XI, МК и ПО, бордо-красный; 260 ч. XVI → 558 ч. XXXVII ← ← 242 ч. XXII. МК и ПО, бордо-красный; 2-аминофенол → → XXXVII ← XIV, ПО, бордо-красный; 2-аминоанизол-4-сульфокислота → XXXVII ← XI, МК и ПО, бордо-красный; XI → ди-(4′-ацетоацетиламино-2,2′-дисульфостилбенил-4)-амид VIII ← XI, ПО, зеленовато-желтый; 1,5 моля 4-хлор-2-аминофенола → 1 моль XXXVII ← 0,55 моля XI, ПО, бордо-красный; 4-нитро-2-аминофенол → → XXXVII ← XXXII, ПО, бордо-красный. Р-р 76,3 ч. продукта, полученного конденсацией 0,095 моля XX, 0,105 моля 4-нитро-4′-аминостильбен-2,2′-дисульфокислота и 0,105 моля VII и восстановлением нитрогруппы до аминогруппы, в 300 ч. воды с прибавлением соды сочетают с 22,3 ч. диазотированного XVI, высаливают NaCl и отфильтровывают моноазокраситель, который диазотируют и сочетают с 17,4 ч. 1-фенил-3-метил-пиразолона-5, получают дисазокраситель, ПО, красный. Приведены близкие по строению промежуточные продукты и получаемы красители В. У.

64535 П. Способ получения фталоцианиновых красителей, содержащих серу. Я г и, Х о р и (硫黄を含有するフタロシヤニン系染料の製法. 八木博, 堀忠喜) [住友化學工業株式會社, Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5634, 13.08.55

Металлсодержащие и не содержащие металла фталоцианинтри- или -тетрасульфохлориды превращают в соответствующие S-содержащие фталоцианины обработкой HJ (к-той) в среде инертного органич. р-рите-

ля. К суспензии 4 ч. тонкорастертого Cu-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида в 50 ч. лед. CH_3COOH при перемешивании приливают по каплям 30 ч. HJ, уд. в. 1,71, размешивают 5 час. при 20°, после 15 час. стояния отфильтровывают осадок, промывают CH_3OH и сушат, получают 3,2 ч. S-содержащего Cu-фталоцианина. Аналогично из 3,7 ч. Al-фталоцианинтрисульфохлорида (смесь 3- и 4-изомеров) в 54 ч. $C_6H_3Cl_3$ и 35 ч. HJ, уд. в. 1,71, получают 3 ч. S-содержащего Al-фталоцианина; из 4 ч. Fe-фталоцианин-4,4′,4″,4‴-тетрасульфохлорида в 50 ч. лед. CH_3COOH и 28 ч. HJ, уд. в. 1,71—3 ч. S-содержащего Fe-фталоцианина; из 4 ч. Zn-фталоцианинтрисульфохлорида (смесь 3- и 4-изомеров) в 50 ч. CH_3OH и 30 ч. HJ, уд. в. 1,71—3,1 ч. S-содержащего Zn-фталоцианина; из 3,6 ч. не содержащего металла фталоцианинтетрасульфохлорида (смесь 3- и 4-изомеров) в 50 *мл* лед. CH_3COOH и 27 ч. HJ (к-ты) — 2,4 ч. S-содержащего не содержащего металла фталоцианина. С. Петрова

64536 П. Способ получения аминофталоцианинов. Кагэяма, Нисина (アミノフタロシアニン類の製造法. 影山武雄，仁科克一)[日本化薬株式會社, Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 8080, 7.11.55

Аминофталоцианины получают растворением нитрофталоцианинов в конц. H_2SO_4 и последующим восстановлением Fe, Zn или Sn. 11,5 *г* 4,4′,4″,4‴-тетранитро-Cu-фталоцианина (I) при нагревании в течение 2 час. растворяют в 90 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 50—60° прибавляют 12,6 *г* Fe-порошка, перемешивают ~10 час. при 60—80°, и выливанием реакционной массы при т-ре ~30° в воду выделяют осадок аминофталоцианина, нагревают ~4 час. при перемешивании для растворения непрореагировавшего Fe-порошка, после чего отфильтровывают и промывают водой 9,9 *г* 96,2%-ного 4,4′,4″,4‴-тетраамино-Cu-фталоцианина (II), темносиний порошок. 11,5 *г* I растворяют в течение 2 час. при нагревании в 140 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 50—60° прибавляют 12,6 *г* Fe-порошка и 2,3 *мл* 8,3%-ной HCl, перемешивают ~5—6 час. при 60—70°, после чего аналогично указанному выше выделяют 10 *г* 95,6%-ного II. 11,5 *г* I растворяют при нагревании в 130 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 50—60° прибавляют 12,6 *г* Fe-порошка и 3,4 *мл* 10%-ной CH_3COOH, перемешивают ~7 час. при 60—75° и выделяют 10 *г* II. 10,7 *г* 4,4′,4″-тринитро-Cu-фталоцианина (III) растворяют при нагревании в 90 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 50—60° прибавляют 9,9 *г* Fe-порошка, перемешивают ~10 час. при 70—80° и выделяют 9,7 *г* 96%-ного 4,4′,4″-триамино-Cu-фталоцианина (IV). 10,7 ч. III растворяют при нагревании в 120 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 70—80° прибавляют 9,9 *г* Fe-порошка и 2,3 *мл* 8,3%-ной HCl или 3,4 *мл* 10%-ной CH_3COOH, нагревают 6 час. при 70—80° и выделяют 9,7 *г* IV. 11,2 *г* 4,4′4″,4‴-тетранитро-Co-фталоцианина растворяют при нагревании в 130 *г* 98%-ной H_2SO_4, при 50—60° прибавляют 12,6 *г* Fe-порошка и размешивают ∾10 час. или прибавляют 12,6 *г* Fe-порошка и 2,3 *мл* 8,3%-ной HCl или 3 *мл* 10%-ной CH_3COOH и размешивают ∾7 час., после чего выделяют 9,1 *г* 4,4′,4″,4‴-тетраамино-Co-фталоцианина. С. Петрова

64537 П. Способ получения замещенных тиоацетамидов. Дербишир (Method of preparing substituted thioacetamides. Derbyshire Henry G. [General Aniline and Film Corp.] Канад. пат. 511390, 29.03.55

Замещенные тиоацетамиды общей ф-лы RN(CH==CH)$_n$—C(R″)=CHC(S)NHR′ (R — алкил, арил или аралкил; R′ — незамещ. или замещ. фенил; R″ — атомы, необходимые для замыкания гетероциклич. азотсодержащего кольца, применяемого в цианиновых красителях; n = 0 или 1) получают нагреванием четвертичной циклоаммониевой соли, пригодной для синтеза цианиновых красителей и содержащей активную метиленовую группу в α- или γ-положении к атому N, с алкильным эфиром N-фенилдитиокарбаминовой к-ты (алкил содержит ⩽ 4 атома C) в присутствии основного конденсирующего средства. Конденсацией метилового эфира N-фенилдитиокарбаминовой к-ты

S—C=CHC(S)NHC$_6$H$_4$R-*n*, N—C$_2$H$_5$ I S—C=CHC(S)NHC$_6$H$_5$, N—C$_2$H$_5$ II

с йодиэтилатом 2-метилбензтиазола получают тиоацетамид ф-лы (I) (R — H), а с йодэтилатом 2-метилнафто-(2,1)-тиазола — тиоацетамид ф-лы (II); при конденсации метилового эфира N-(*n*-диэтиламинофенил)-дитиокарбаминовой к-ты с этил-*n*-толуолсульфонатом 2-метилбензтиазола — тиоацетамид ф-лы I (R — диэтиламиногруппа). Полученные тиоацетамиды являются промежуточными продуктами для синтеза цианиновых красителей. В. Уфимцев

См. также: Промышленный синтез красителей: азокрасит. 63469; индоанилиновые 63478; ализарин для анализа Al 63779; полупродукт 64520

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И Матецкий*

64538. Влияют ли структурные повреждения на срезах на реакцию Виллоу — Александера? Швертассек (Wird die Willows — Alexander-Reaktion von den Strukturstörungen an Schnittenden beeinflußt? Schwertassek Karl), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 10, 477—479 (нем.; рез. русск., англ.)

При обработке срезов целлюлозных волокон р-ром NaOH 19° Bé набухание неповрежденных волокон сопровождается образованием грибовидных наростов в местах срезов (р-ция Виллоу — Александера — Маркерта (Markert, Textile Forschung, 1933, 1). Для повышения чувствительности р-ции рекомендуется перед ее проведением рекристаллизовать участки целлюлозы, механически поврежденные при изготовлении срезов. С этой целью надлежит слегка увлажненные пучки волокон осторожно просушить над микрогорелкой, проверяя наощупь, чтобы т-ра объективного стекла с препаратом не поднялась выше 60—65°. В. Штуцер

64539. Дополнение к изучению волокон конопли. Шиманек (Complément à l'étude des fibres de chanvre. Szymanek J.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 64, 69—77 (франц.; рез. англ.)

В структуре стеблей многих видов конопли содержатся два вида волокон (В): первичные и вторичные В. Первичные В отличаются от вторичных повышенной длиной (> 8-кратной) и толщиной (~ 3-кратной). Изучены технологич. свойства (прочность на разрыв, разрывное удлинение, эластичность) каждого из этих видов В. Наиболее высокими показателями обладают первичные В. О. Голосенко

64540. Строение и состав шелкового волокна. Корчагин М. В., Уч. зап. Моск. гос. пед. ин-та, 1957, 98, 101—118

Обзор литературных данных о структуре и хим. составе фиброина и серицина шелка. Библ. 52 назв. О. Голосенко

64541. Шлихтование основ из штапельного искусственного шелка, в частности водорастворимыми шлихтами. Шарман, Паск (The sizing of spun rayon warps with special reference to watersoluble

sizes. Sharman E. P., Pask T. A.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 11, P942—P953 (англ.)

Шлихты на основе крахмала не образуют достаточно хорошей пленки на волокнах, делают основу жесткой и усложняют процесс расшлихтовки тканей. Поскольку расходы на шлихтование ничтожны, экономия на них нецелесообразна. Поэтому следует стремиться к повсеместной замене крахмальных шлихт на водорастворимые шлихты и особенно на шлихты из эфиров целлюлозы. Последние, как показывают исследования автора, дают в ткачестве заметно лучшие результаты, чем шлихты обычного типа. В. Штуцер

64542. Изучение шлихтования основ из вискозного шелка. 15. Антисептическое вещество для шлихты. 16. Антисептическое действие поверхностно-активного вещества. 17, 18. Свойства пленок из крахмала, КМЦ и ПВА. Кувадзима (化纖の經糸糊付に關する研究. 第15報. 人絹糊の防腐について. 第16報.表面活性劑による人絹糊の防腐について.第17—18報,澱粉,CMC, PVAフィルムの性質について.その 1, 2. 桑島定雄), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, 10, № 1, 12—16; № 2, 61—62; № 4, 149—155 (японск.; рез. англ.)

15. В результате изучения относительной эффективности антисептич. в-в по отношению к крахмальной шлихте (Ш) наиболее эффективным найден фенилацетат ртути, а наиболее экономичным CH_2O. *16.* Катионный продукт проявил антисептич. действие, но оказался непригодным к использованию в Ш «Фунори». Анионный продукт не дал положительного эффекта. *17.* Сопоставление прочностных и упругих свойств пленок (П) из крахмала, КМЦ (карбоксиметилцеллюлозы) и ПВА (поливинилацетата) не показало наличия существенной разницы в прочности П на растяжение. П из ПВА характеризуется значительным удлинением; прочность на изгиб у П из КМЦ и ПВА больше, чем у крахмальных П. Особенно велико сопротивление изгибу у П из ПВА. Из крахмальных П относительно лучшие общие свойства показывает П из картофельного крахмала, но П из ПВА превосходят крахмальные П по всем показателям. *18.* В результате нагревания прочность крахмальных П понижается, но у П из пшеничного крахмала, освобожденного от протеинов, она несколько нарастает. Наибольшей гигроскопичностью обладают П из КМЦ и наименьшей П из ПВА. Сообщение 14 см. РЖХим, 1957, 61729. О. Славина

64543. Процесс расшлихтовки, бучения и отбелки по системе Дунглера. Дунглер (Der Entschlichtungs-, Beuch- und Bleichprozeß System Dungler. Dungler Julien), Melliand Textilber., 1956, 37, № 11, 1312—1316 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Непрерывный процесс расшлихтовки, бучения и отбелки хлопчатобумажных тканей в расправленном состоянии по системе Дунглера характеризуется применением обработки ткани перегретым паром в спец. камерах, состоящих из двух отделений, из которых в первом ткань подвергается 2-сторонней сопловой обдувке перегретым паром и во втором отделении получает выдержку для завершения р-ции при повышенной т-ре. Нерасшлихтованную ткань из целлюлозных или синтетич. волокон пропитывают р-ром, содержащим NaOH, гипохлорит (или персульфат NH_4) и смачивающее в-во при 50—60°, затем в течение 10 мин. обрабатывают паром в указанной камере при 115—140°, кислуют р-ром муравьиной или соляной к-ты с т-рой 95°, пропитывают холодным кислым р-ром хлорита и вторично прогревают в течение 10 мин. перегретым паром во второй камере того же типа, что и первая. В заключение следует промывка ткани в кипящем мыльно-содовом р-ре и прополаскивание. Отмечается хорошая белизна и гигроскопичность ткани, отбеленной по этому способу. Скорость прохода ткани через агрегат составляет от 80 до 100 *м/мин.* В. Штуцер

64544. Мерсеризация целлюлозы. Частный случай фиксации «активных» молекул высокополимерами. Шеден, Марсодон (La mercerisation de la cellulose. Cas particulier de la fixation de molécules «actives» sur les hauts polymères. Chedin J., Marsaudon A.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 9, 72—74 (франц.)

Для исследования процессов мерсеризации целлюлозы в р-рах NaOH, KOH и HNO_3 применен метод «остатка» или «изменения титра» (распространение метода Шрейнмакерса на полимеры). Мерсеризация рассматривается как частный случай действия «активных» молекул, оказывающих пластифицирующее или желатинизирующее действие на высокополимерные материалы. С повышением весовой конц-ии NaOH в р-ре от 5 до 20% равновесная сорбция NaOH (в молях на каждую группу C_6) увеличивается от 0,15 до 0,9, причем при пониженных конц-иях NaOH предварительно мерсеризованная целлюлоза обнаруживает более интенсивное поглощение. Средняя степень гидратации фиксированных молекул NaOH понижается с увеличением конц-ии. Из 15%-ного р-ра NaOH волокна поглощают 0,85 молей $NaOH \cdot 4H_2O$; из 13%-ного р-ра KOH мерсеризованная целлюлоза фиксирует ~ 0,40 молей $KOH \cdot 3H_2O$; из 69%-ного р-ра HNO_3 целлюлоза поглощает 0,85 молей $NO_2 \cdot OH$ (безводной) на звено C_6. Авторы считают, что механизм действия NaOH, KOH и HNO_3 одинаков. При погружении в р-р щелочи целлюлоза (Ц-OH) реагирует с ней, выделяя 1 молекулу воды: $NaOH \cdot iH_2O + \text{Ц-OH} \rightleftarrows \{NaOH \cdot (i-1)H_2O \cdot \text{Ц-OH}\} + H_2O$. Природное волокно характеризуется определенным градиентом энергии когезии или степени кристалличности. В очищ. хлопке наблюдаются участки повышенной ориентированности, доступные воздействию лишь конц. р-ров NaOH (17—18%). Л. Беленький

64545. Исследование накрашиваемости прямыми красителями вискозного шелка, деградированного окислением. Данероль (Étude de la teinture en colorants directs des rayonnes viscose dégradées par oxydation. Daneyrolle Ch.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 64, 29—44 (франц.; рез. англ.)

Исследована кинетика и равновесная сорбция 8 прямых бензидиновых дисазокрасителей (ДК) нормальным вискозным шелком и вискозным шелком, поврежденным окислителями, придающими целлюлозе кислый характер (хлорит Na). Наличие оксицеллюлозы понижают адсорбцию ДК волокном, что более резко выявляется у ДК с повышенным кол-вом сульфогрупп. Отношение величин равновесной сорбции ДК окисленной целлюлозой к неокисленной увеличивается с ростом конц-ии ДК в ванне. По мере увеличения кол-ва сульфогрупп в молекуле ДК субстантивность последнего снижается, а диффузионная способность возрастает. Для получения более равномерных окрасок на вискозных тканях, содержащих окисленную и неокисленную целлюлозу, рекомендуется применять ДК с повышенными субстантивными свойствами и красить ими в возможно более насыщенные оттенки. К. Маркузе

64546. Состояние красителей в растворах. Шеффер (Das Verhalten der Farbstoffe in Lösung. Schaeffer Albert), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 2, 59—77 (нем.)

Доклад на заседании Швейцарского о-ва химиков и колористов. Рассматриваются различные хим. группировки, сообщающие водорастворимость молекулам красителей (К), и влияние положения заместителей

на изменение водорастворимости К и чувствительности их к щелочам. Взаимосвязь между строением К и способностью К к диссоциации в воде еще не достаточно глубоко изучена. Характер диссоциации цвитер-ионов К зависит от pH р-ра. Подробно рассматривается колл. характер прямых красителей. На переход в колл. состояние и размер образуемых мицелл помимо хим. строения К влияют следующие факторы: чистота К, конц-ия р-ра К, присутствие неорганич. и органич. соединений, т-ра, старение р-ра. Наряду с полностью диссоциированными и неионными мицеллами существуют также ионизированные мицеллы с включением недиссоциированных молекул К, ионов противоположного знака и др. Подробно обсуждаются дисперсность р-ров К различных классов и способы мицеллообразования. На примере прямых К показано, что к образованию мицелл особенно склонны К, имеющие характер цвитер-ионов. Предполагается, что пара таких ионов, взаимно насыщая свои кислотные и основные группы, лишается зарядов. При этом образуются маленькие мицеллы, которые за счет межмолекулярных сил соединяются в более крупные агрегаты. К. Маркузе

64547. Мокрые процессы обработки лурекса. Сейдел (Wet processing of Lurex. Seidel Leon E.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 1, 27—30 (англ.)

Существуют три разновидности лурекса (Л). Л бутиратный состоит из алюминиевой фольги, запрессованной при помощи цветного склеивающего лака между двумя пленками из ацетата-бутирата целлюлозы. Л с маркой MF отличается тем, что для его изготовления применены покровные пленки из этиленгликолевого эфира терефталевой к-ты (майлара). Л MM аналогичен MF, но в нем вместо алюминиевой фольги используется металлизированный майлар. Подробно рассматривается отношение этих трех видов металлизированной пряжи к различным операциям, применяемым в процессах беления, крашения и отделки тканей из хлопка, шерсти и синтетич. волокон. Указывается устойчивость каждого вида Л к сухому и мокрому нагреванию, действию органич. и неорганич. к-т, щелочей, отбеливающих в-в, красителям, отделочным препаратам. Обсуждаются возможные виды механич. и хим. повреждения Л в процессах технологич. обработки тканей и даются рекомендации по отделке тканей, содержащих Л. К. Маркузе

64548. Высокотемпературное крашение синтетических волокон. Доминго-Ферре (Tintura de fibras sintéticas a alta temperatura. Domingo Ferré D. Manuel), Ingenieria text., 1955, **22**, № 117, 535, 537, 539—543, 545, 547—551, 553 (исп.)

Исследовано крашение полиамидных, полиэфирных и полиакрилонитриловых волокон при т-ре 100—120°. Применимы следующие красители (К): прямые и кислотные (для найлона), хромовые, кубовые, дисперсные, ланазиновые, сандокриловые (для орлона), с сохранением норм, принятых для крашения при 100°. Высокие т-ры положительно влияют на адсорбцию К процесс хромирования, качество окраски дисперсными К и неблагоприятно — на выравнивание при физ.-хим. причинах неравномерности, и на степень устойчивости волокон к действию сильных к-т, щелочей, мыл и некоторых детергентов. Они не влияют на предел насыщения у прямых и кислых красителей, на прочность окраски, на кроющую способность пигментных красителей. Даны технологич. рецепты крашения. З. Бобырь

64549. Некоторые исследования по применению красителей для крашения акриловых волокон. Крамриш (Some investigations into the application of dyes to acrylic fibres. Kramrisch B.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 3, 85—91. Discuss., 91—92 (англ.)

Подробно рассмотрены методы применения дисперсных, основных, деорленовых, кислотных, металлсодержащих и хромовых красителей для крашения орлона 42 и (или) акрилана и тканей из смесей этих волокон с шерстью. Показатели прочности окрасок, достигаемые с помощью отдельных красителей на акриловых волокнах, сопоставлены с таковыми, достигаемыми на волокнах иной природы. О. Голосенко

64550. Получение декоративных эффектов на тканях с помощью пигментов. Чейс (Textile decorating with pigments. Chase V. Lindsay), Amer. Ink Maker, 1956, **34**, № 4, 30—31, 69 (англ.)

Общие указания о применении пигментных красителей в ситцепечатании, фильмпечати, в комбинации с тиснением ткани и в плюсовании. Л. Смирнова

64551. Новые процессы для новых видов текстильных изделий и бумаги. Ван-Кампен (New processes for new textiles and papers. Van Kampen G. R.), Industr. Gas, 1956, **35**, № 2, 16—17, 23—24 (англ.)

Использование лучистой теплоты газового пламени для сушки тканей и бумаги позволяет сократить расход пара. В настоящее время в сушильно-ширильных рамах паровые батареи заменяются газовыми горелками. Последние используются также для нагрева первых цилиндров сушильных барабанов, для нагрева валов отделочных и тиснильных каландров. Лучистая теплота пламени газовых горелок используется также в термич. камерах для безусадочной и несминаемой отделки тканей. Использование газа для тепловых процессов в произ-ве текстильных изделий и бумаги экономически выгодно, так как снижает денежные затраты на оборудование, увеличивает производительность сушильных машин за счет повышения т-ры в процессе сушки и кроме того снижает потребность в производственной площади. Н. Цветков

64552. Количественное определение содержания смолы на тканях, подвергнутых противосминаемой отделке, и поведение этих тканей при различной обработке в графическом изображении. Часть I. Количественное исследование тканей, обработанных против сминания. Часть II. Поведение тканей, подвергнутых противосминаемой отделке при различных обработках, представленное в виде графиков. Монте (Die quantitative Bestimmung des Harzgehaltes von knitterfest ausgerüsteten Geweben und das Verhalten dieser Gewebe bei verschiedener Behandlung gesehen im graphischen Bild. I. Teil: Die quantitative Bestimmung von knitterfest ausgerüsteten Geweben. II. Teil: Das Verhalten knitterfest ausgerüsteter Gewebe bei verschiedener Behandlung, gesehen im graphischen Bild. Monte Giovanni), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 5, 586—588; № 7, 846—849 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

I. Для определения в тканях, обработанных против сминания общего содержания смолы (I), части смолы, удаляемой при промывке (II) и части смолы, связанной с волокном (III), рекомендуются три метода: 1) «Простой метод», состоящий в промывке взвешенного сухого образца, сушке, взвешивании, обработке к-той, сушке и взвешивании; 2) «Двойной метод», при котором III определяется в одном образце, промытом без предварительной сушки, а I в другом образце. Этот метод позволяет определить II без необходимости предварительной сушки, способной вызвать дополнительную полимеризацию; 3) «Комбинированный метод», выполняемый на двух образцах. Рецептура промывки: 10 мин. при 75° в р-ре 5 *г/л* марсельского мыла и 2 *г/л* соды (модуль ванны 1 : 50). Рецептура кислой обработки: 30 мин. при 70° в р-ре 10 *мл* конц. HCl в 1 *л* (модуль ванны 1 : 100). После каждой из этих обработок два споласкивания при 50° и два при 20°. Для

точных определений следует пользоваться только методами 2 и 3. В. Штуцер

II. Штапельные ткани, отделанные мочевиноформальдегидными смолами, подвергнуты различным последующим мокрым обработкам (уксусная к-та, дистил. вода, Na_2CO_3). Результаты количеств. определения потери смол представлены графически. Наименьшая потеря смолы наблюдается при щел. обработке. Наибольшее влияние на скорость гидролиза оказывает т-ра (особенно при кислой обработке). Рекомендуется штапельные ткани, отделанные мочевиноформальдегидными смолами (с целью понижения их сминаемости), подвергать стирке при возможно умеренной т-ре с применением щел. моющих средств. О. Голосенко

64553. Изучение методов обработки тканей мочевиноформальдегидными смолами для придания им несминаемости. 8. Использование пиколин-монохлоруксусной кислоты для придания свойств несминаемости. Хида. 9. Использование в качестве катализатора хлоргидрата пиколин-бетаина для придания свойств несминаемости. Хида, Сато, Тода, Сато Хасэбэ, Абико, Нунокава, Такаяма. 10. Механизм придания свойств несминаемости при помощи неконденсированного мочевиноформальдегидного раствора. Хида (尿素樹脂による織物の防皺加工に關する研究.第 8 報.ピコリンベタイン鹽酸鹽を觸媒とする加工法.1.加工條件について. 飛田昌雄. 第9報.ピコリンベタイン鹽酸鹽を觸媒とする加工法について.2工業化試驗.飛田昌雄, 佐藤忠雄, 戸田房子, 佐藤善彌, 長谷部信雄, 安孫子敏雄, 布川文吉,高山三朗.第 10 報.未縮合處理液による加工法の防皺機構について. 飛田昌雄), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 6, 412—417; № 7, 495—499, № 8, 584—588 (японск.; рез. англ.)

Описывается новый метод получения эффекта несминаемости при помощи мочевиноформальдегидных смол, основанный на применении в качестве катализаторов пиколин-монохлоруксусной к-ты и хлоргидрата пиколин-бетаина. Эти два типа катализаторов со скрытой кислотностью обеспечивают высокую устойчивость р-ра предконденсата и высокий и равномерный эффект несминаемости ткани. Приводятся результаты изучения влияния условий термической обработки, конц-ий смолы и катализаторов, а также длительности выдержки р-ра предконденсата на достигаемый эффект отделки. Эффект несминаемости достигается не только за счет образования поперечных связей между молекулами целлюлозы, но главным образом за счет отложения смол в аморфных участках волокна. Отложенная смола должна быть координационно связана с гидроксильными группами целлюлозных молекул и обладать хорошей водоустойчивостью. Часть 7 см. РЖХим, 1957, 61760. К. Маркузе

64554. О силиконах. XXXV. Силиконы в качестве текстильно-отделочного препарата. Рёйтер, Шнейдер (Über Silikone. XXXV. Silikone als Textilveredlungsmittel. Reuther H., Schneider Ch.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 12, 281—282; 1957, 4, № 1, 11—14 (нем.)

Для силиконовой пропитки особенно пригодны синтетич. волокна (найлон, перлон, орлон, терилен) и ацетатный шелк. Конденсация силиконов (С) на них достигается при более низкой т-ре, чем на целлюлозных волокнах. Для достижения хорошей устойчивости пропитки к хим. чистке и достаточной устойчивости к стирке требуется нанесение на ткань 1—2% продукта. В качестве катализаторов конденсации предложены неорганич. или органич. соединения Zn, Sn, Al, Zr, Ti. По опыту автора наиболее интересны соли Pb и Zn, не понижающие стабильности эмульсий С. При введении 0,1 *г/л* $Pb(NO_3)_2$ необходимая длительность конденсации С (при 150°) снижается до 5 мин. Пропитка тканей С не только повышает их гидрофобные свойства, но и существенно содействует снижению их загрязняемости, сминаемости, способности к раздвижкам и усадке; улучшает гриф и износоустойчивость ткани. В связи с увеличением гладкости и скользкости волокон, нити не прокалываются иглой при строчке на швейной машине. Действие С основано на образовании поверхностной тонкой гидрофобной рубашки вокруг волокон, наличие которой легко обнаруживается при растворении обработанных волокон в соответствующих р-рителях. Понижение водоупорности пропитанных С изделий после стирки в основном объясняется адсорбцией анионактивных продуктов из ванны, что подтверждается восстановлением водоупорных свойств при последующей обработке стираных изделий органич. р-рителями. Библ. 117 назв. Сообщение XXXIV см. реф. 64460. О. Голосенко

64555. Преимущества и пределы применимости антистатических веществ. Смит (Ventajas y limitaciones de los agentes antiestáticos. Smith Ch.), Argent. text., 1956, 31, № 365, 11—14, 17 (исп.)

Для борьбы со статич. электричеством, возникающим на волокнах и нитях вследствие трения при обработке, предложены различные физ. и хим. методы. К физ. относятся: повышение влажности воздуха, ионизация воздуха, отвод заряда в землю. Действие хим. антистатич. в-в основано на увлажнении волокна, вследствие гигроскопичности свойств гидрофильных групп, содержащихся в применяемых продуктах. По своему строению эти продукты являются оксиэтилированными производными жирных спиртов. Они могут быть водо- или маслорастворимыми и иметь анионный, катионный или неионогенный характер. Указываются состав антистатич. продуктов, выпускаемых фирмой I. C. I. и методы их применения. Делаются попытки найти в-ва, которые сообщали бы тканям антистатич. свойства на длительный срок: это важно для спецодежды в некоторых произ-вах. З. Бобырь

64556. Современные усилители эффекта химической чистки и их действие. Эвальд (Moderne Reinigungsverstärker und ihre Wirkung. Ewald H.), SVE Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 2, 101—105 (нем.)

Для повышения эффекта хим. чистки к органич. р-рителю прибавляют эмульгирующие в-ва и небольшие кол-ва воды, что способствует более полному удалению загрязнений и повышению скорости чистки. Кол-во вводимой воды рассчитывается на доведение материала, подлежащего чистке, до оптимальной кондиционной влажности, установленной для данной группы текстильных изделий. Степень влажности контролируется автоматически или с помощью гигрометра. Наивыгоднейшая т-ра при чистке лежит в пределах 25—30°. Н. Цветков

64557. Новые способы химической чистки. Сиродо (Nouveaux procédés de nettoyage à sec. Sirodeau V.), Blanch.-teint., 1956, № 34, 67, 68, 70, 72, 74 (франц.)

Новые способы хим. чистки состоят в применении эмульсий органич. р-рителей с содержанием воды до 10—30%, а для непромокаемых и хлопчатобумажных тканей до 40% от веса примененного эмульгатора. При однованном методе вводят 0,5—1% эмульгатора. При двухванном методе до 4% эмульгатора от объема р-рителя (уайт-спирит, перхлорэтилен и др.). Приведен список пригодных эмульгаторов и других вспомогательных продуктов различных фирм. Даны схемы оборудования для хим. чистки по обоим способам и примерные режимы процесса. О. Славина

64558. О разнообразном использовании в текстильной промышленности органических диизоцианатов и некоторых их производных. Роша, Куне (Sur diverses applications dans l'industrie textile des diisocyana-

tes organiques et de quelques-uns de leurs dérivés. Rochas Paul, Coupez M.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 64, 15—27 (франц.; рез. англ.)

Изучена возможность использования в текстильной пром-сти органич. диизоцианатов: толуилендиизоцианата, гексаметилендиизоцианата и водорастворимых производных, получаемых в результате взаимодействия их с этиленимином. Эти весьма реакционноспособные соединения могут найти применение как сеткообразующие продукты для снижения набухаемости гидрофильных высокополимеров. Совместное использование диизоцианатов с диэтиленмочевиной позволяет улучшить сцепление тканей из стеклянного волокна с винилитовым покрытием. Диизоцианаты позволяют фиксировать на текстильных изделиях жирные к-ты и алкоголи (лучше смесь последних) и в результате этого достигать весьма высокого и устойчивого к стирке гидрофобного эффекта пропитки. Изученные продукты, представляющие большой интерес для текстильной химии, начинают получать разнообразное практич. использование в Англии и Германии. К. Маркузе

64559. Указания по проведению перекраса отделанных тканей. Шефер (Hinweise zum Wiederauf- bzw. Umfärben von hochveredelten Geweben. Schäfer R.), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 508 (нем.)

О наличии отделки ткани мочевино- и меламиноформальдегидными смолами или формальдегидом судят по отсутствию набухания волокна (под микроскопом) при действии 2 н. NaOH. Для качеств. определения CH_2O материал кипятят в 10% H_2SO_4 и по охлаждении вводят р-р карбазола или резорцина в H_2SO_4 (конц.). При наличии CH_2O р-р окрашивается соответственно в синий или красный цвет. При окрашенных тканях р-цию проводят в собранном дистиллате. После кипячения и длительной обработки материала в реактиве из 20 *мл* ацетона, 20 *мл* воды, 10 *мл* HCl (уд. в. 1,163) и 1 *мл* фурфурола р-р в присутствии мочевины окрашивается в красный цвет. При отрицательной р-ции материал кипятят 5 мин. в р-ре 2 *мл* конц. HCl, в 50 *мл* воды, упаривают и обрабатывают CH_3COOH. Нерастворимость остатка указывает на наличие меламиновой смолы. Наличие последней проверяется также совместным окрашиванием испытуемого материала и нормальной ткани антралан красным 3Б (1%) в присутствии конц. H_2SO_4 (2%) при pH 1,8—1,9, модуле 1 : 100—1 : 200 в течение 20 мин. при 100° и последующей промывкой до полной отмывки окраски с нормальной ткани. Красная окраска испытуемой ткани указывает на наличие меламина. Водоотталкивающие пропитки определяют по результатам исследования золы. Растворимость золы в горячей HCl указывает на глиноземно-парафиновую пропитку. Если зола нерастворима, но переходит в р-р в присутствии пиросульфата калия, который после добавки H_2O_2 дает оранжевое окрашивание, это указывает на наличие TiO_2. Удаления смол с ткани достигают обработкой материалов в р-ре 2 *г* левапона TH и 6—8 *мл* конц. HCl в 1 *л* воды (0,5 часа при 50—60°). Глиноземнопарафиновая пропитка удаляется совместно с меламиновыми смолами. Другие гидрофобирующие материалы удаляют обработкой ткани в р-ре 5 *г* щавелевой к-ты, 2 *г* левапона TH и 5 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 1 *л* воды, в течение 2 час. при 50°. Эта обработка удаляет также и мочевинные смолы. З. Панфилова

64560. Определение влагосодержания текстильных материалов с помощью прибора Маркуссона. Михалик, Асбот (Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Textilien mit dem Marcussonschen Gerät. Mihalik Béla, Asbóth Ilona), Textil-Praxis, 1956, 11, № 9, 897—900 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для быстрого определения предложено использовать модифицированный аппарат Маркуссона (АМ) [аналогичный советскому аппарату Лисенко], состоящий из круглодонной колбы, соединенного с ней вертикального холодильника и водоотстойника, градуированного в *мл* воды. Модификация аппарата заключается в наличии наконечника, предотвращающего стекание конденсата в колбу помимо отстойника. Навеска материала (~20 *г*) заливается в колбе ксилолом. При кипячении пары воды отгоняются с ксилолом и конденсируются в отстойнике. Сравнены результаты определений влагосодержания ряда проб шерстяных, хлопчатобумажных и штапельных материалов с помощью кондиционного аппарата и АМ; в первом погрешность составляет ± 0,5%, во втором — ± 0,2%, причем АМ удаляет влагу полнее, чем кондиционный аппарат. Л. Беленький

64561. О применении расходомеров с поплавками (ротаметров) для определения воздухопроницаемости текстильных поверхностей. Дешан (Über die Verwendung von Schwebekörper-Mengenmessern (Rotamesser) bei der Bestimmung der Luftdurchlässigkeit textiler Flächengebilde. Dechant Johannes), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 9, 418—420 (нем.; рез. русск., англ.)

Показания ротаметра, работающего на основе принципа поплавка, зависят от давления воздуха. При пользовании приборами малого размера необходимо учитывать также вязкость воздуха. Воздушный поток для любого положения поплавка определяется ур-нием $Q = cF_r\sqrt{2G/\rho}F_0$, где c — постоянная, зависящая от формы поплавка, F_r — свободная поверхность кольцевого зазора, G — вес поплавка, F_0 — его максим. поверхность сечения, ρ — плотность воздуха. Выведена расчетная ф-ла кол-ва проходящего через образец воздуха, приведенного к нормальным условиям $Q_0 = Q_s\,[\alpha p/p_0 - (\alpha - 1)p^2/p_0^2]$, где Q_s — отсчет по шкале ротаметра, p и p_0 — соответственно рабочее и нормальное давления, α — константа. Ф-ла пригодна для ротаметра, у которого соотношение сил инерции и вязкости не зависит от положения поплавка. При фиксированном противодавлении кол-во воздуха, протекающего через ткань, зависит также от давления воздуха. Ротаметр может быть использован только при учете высказанных соображений. Л. Беленький

64562. Функции фабричной лаборатории [текстильной фабрики]. Тейхграбер (Functions of a plant laboratory. Teichgraber Carl R.), Text. Mercury and Argus, 1956, 135, № 3522, 549, 551, 553 (англ.)

64563 П. Усовершенствования процесса приготовления или обработки растворимых волокон и изделий, получаемых при помощи этих волокон. Хемстед (Perfectionnements relatifs à la préparation ou au traitement de fibres solubles et objets obtenus au moyen de ces fibres. Hemsted Edward Charles Edmund). Франц. пат. 1109888, 2.02.56

Процесс приготовления растворимой в воде волокнистой массы, содержащей хим. наполнители, характеризуется тем, что альгиновую к-ту или нерастворимые альгинаты (напр., альгинат кальция) обрабатывают р-ром или эмульсией хим. соединений, обладающих терапевтич. или анестезирующими свойствами, или красителей, субстантивных к нерастворимым волокнам, после чего обрабатывают соляной к-той (в случае использования альгината Ca), сушат и подвергают действию газообразного аммиака для превращения альгиновой к-ты в растворимый альгинат аммония. Предложен непрерывный процесс и аппаратура для него. Возможные области применения растворимых волокон: для получения ровных окрасок в очень слабые оттенки (напр., 0,0001%) на нежных и тонких тканях за счет

введения в ткань растворимых волокон, удаляемых из ткани после крашения; для изготовления тампонов и повязок из растворимых волокон, содержащих анестезирующие или лекарственные в-ва. И. Фодиман

64564 П. Способ регулирования выбираемости субстантивных красителей. Анаккер, Шермер (Verfahren zum Regeln des Aufziehvermögens von substantiven Farbstoffen. Anacker Karl, Schermer Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. ФРГ 919285, 18.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 25, 5905 (нем.)]

Способ регулирования выбираемости субстантивных красителей смешанными волокнистыми материалами (I) из линейных высокополимеров (II) с амидогруппой в цепи и растительных волокон отличается тем, что I до или во время крашения подвергают действию высокомолекулярных органич. к-т, образующих с II устойчивые к воде соединения, причем резервирование N-содержащей части I должно быть исключено за счет добавления аралкилфенолсульфокислот. Пример: 100 ч. смешанной пряжи, состоящей из полиамидных и вискозных волокон (по 50%), красят в течение 1 часа при кипении с помощью 1 ч. замбези красного 4Б, 20 ч. Na_2SO_4 и 2 ч. продукта конденсации (III) бензальдегид-2-сульфокислоты с 2,4-дихлорфенолом, растворенными в 200 ч. воды. Затем проявляют, как обычно, 2 ч. β-нафтола. Оба волокна закрашиваются с одинаковой интенсивностью. Вместо III можно применять продукт р-ции трихлорбензилхлорида и сульфированного фенола. З. Панфилова

64565 П. Полосатые мебельные ткани (Striped upholstery fabrics) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 734257, 27.07.55

Для получения полосатых хлопчатобумажных мебельных тканей на лицевую сторону ткани наносят тонкий гибкий слой из термопластич. материала (виниловых смол) желаемой окраски, что увеличивает гладкость ткани, не нарушая ее воздухопроницаемости. Затем на полученное покрытие наносят в виде выпуклых полос виниловые смолы различной окраски. Суровые ткани (парусину, саржу, тик) предварительно отваривают в щелочах и опаливают. Покрытие из органозоля поливинилхлорида с вязкостью 10 000—50 000 *спуаз*, с диоктилфталатом в качестве пластификатора наносят на ткань с помощью ракли. Это покрытие так тонко, что при последующем проходе ткани через печь при 150° для удаления р-рителя пленка растрескивается, в результате чего пористость не изменяется. Пока покрытие еще пластично, ткань пропускают через пару валов, которые охлаждают ее и запрессовывают некоторые выступающие волокна. На подготовленную таким образом ткань с помощью фасонной ракли наносят второй слой органозоля поливинилхлорида того же состава в виде отдельных окрашенных полос. Тонкий слой смолы, попадающий между полосами, удаляется отсасыванием с помощью вакуума. Проходя через печь, где т-ра повышается от 150 до 205—217°, смола оплавляется и фиксируется. Полученную ткань можно дополнительно набить на машине или пропустить под рельефным валом для нанесения продольных или поперечных узоров на полосках и уменьшения блеска. О. Славина

64566 П. Способ обработки целлюлозных волокон с целью их облагораживания. Коше (Procédé de traitement des textiles cellulosiques en vue de les améliorer. Kocher Francis) [Établissements Schaeffer & Cie.]. Франц. пат. 1112238, 9.03.56

Способ предназначен для получения противоусадочной отделки, придания мягкого туше, повышенной прочности к истиранию целлюлозных волокон, а также для упрочнения окрасок (прямыми красителями) к стирке. С этой целью материал пропитывают (при ∼20°) полихлорметиловым эфиром, взятым в виде его растворимой в воде четвертичной соли, в присутствии буфера и соединения, содержащего подвижный водород (продукты конденсации окиси этилена с жирными к-тами, сп., эф., альдегидами, аминами; оксикарбоновые к-ты, алифатич. сп., поливиниловые сп., имидазолы, амины, амиды, в частности, высокополимерные соединения, производные целлюлозы, крахмал и его модификации), сушат при 60—80° и обрабатывают в течение 3—10 мин. при 120—160°. Процесс основан на том, что полихлорметиловые эфиры обладают способностью фиксировать на целлюлозных волокнах соединения, содержащие подвижный водород, в результате взаимодействия хлорметильных групп как с активными группами этих соединений, так и с оксигруппами целлюлозы. Примеры: 1) Пропиточный р-р содержит: пиридиниевой соли трихлорметилового эфира глицерина 100 *г*, полиоксиэтилированного жирного спирта, типа Эмульфора EL 70 *г*, ацетата натрия 40 *г*, воды 1000 *мл*. Ткань пропитывают, отжимают, сушат при 60—65° и нагревают в течение 6 *м* при 140°. Затем изделия промывают и сушат как обычно. 2) Р-р содержит: пиридиниевой соли хлорметилового эфира сульфированного октадецилового спирта 90 *г*, ацетата натрия 40 *г* и воды 1000 *мл*. 3) Р-р содержит: пиридиниевой соли дихлорметилового эфира этан-1,2-диола (I) 40 *г*, эмульгированного высшего жирного спирта 40 *г*, пиридиниевой соли хлорметилового эфира цетилового спирта 25 *г*, ацетата натрия 40 *г*, воды 1000 *мл*. Ткань, обработанная р-рами (1), (2) или (3), обладает шелковистым грифом, прочностью к истиранию в 10—20 раз, превышающей прочность необработанной ткани, усадкой основы после 50 стирок 2%. 4) Р-р содержит: I 40 *г*, поливинилового спирта 40 *г*, ацетата натрия 30 *г*, воды 1000 *мл*. 5) Р-р содержит: I 40 *г*, поливинилацетата 200 *г*, ацетата натрия 30 *г* и воды 1000 *мл*. 6) I 50 *г*, карбоксиметилцеллюлозы 15 *г*, ацетата натрия 30 *г* и воды 1000 *мл*. Ткань, обработанная р-рами (4), (5) или (6), обладает стойким жестким грифом, прочностью к истиранию в 5 раз более высокой, чем необработанная, пониженной усадкой. И. Фодиман

64567 П. Способ обработки текстильных материалов для придания им гидрофобности (Procédé de traitement des matières textiles pour les rendre hydrophobes) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Франц. пат. 1111531, 1.03.56

Для придания гидрофобных свойств текстильным материалам их обрабатывают р-рами смешанных солей алюминия в органич. р-рителе. В этих солях 1,5—2,8 основности $Al(OH)_3$ насыщены органич. к-тами, точка кипения или сублимации которых при нормальном давл. > 200°, и 0,2—1,5 основности насыщены высокомолекулярными органич. к-тами гидрофобного характера, обладающими малой летучестью и способными к образованию Al-солей. Пропитанные текстильные изделия подвергают последующей термич. обработке в сухой или влажной среде. Из летучих к-т могут быть использованы муравьиная, уксусная пропионовая, бензойная, хлоруксусная и др. Из нелетучих к-т с т. кип. > 250° могут быть использованы высокомолекулярные алифатич., алициклич., ароматич. или гетероциклич. карбоновые к-ты и их производные. Пример. В 1000 *мл* CCl_4 или бензина с т. воспл. > 21° растворяют 12 *г* моностеарата — диацетата Al. Последний получают в результате взаимодействия этилата Al или $AlCl_3$ со смесью 1 молекулы стеариновой к-ты и 2 молекул лед. CH_3COOH. Полученным р-ром пропитывают (5 мин. при 50°) поплиновую ткань из вискозного шелка. Ткань отжимают между валами до 20% привеса, сушат при обычной т-ре и прогревают 30 мин. в сухой воздушной атмосфере при 120°. О. Голосенко

64568 П. Способ покрытия целлюлозой текстильных или аналогичных изделий (Procédé pour le revêtement avec de la cellulose d'articles textiles ou analogues) [Soc. de la Viscose Suisse]. Франц. пат. 1106913, 27.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 156—157 (франц.)]

Способ покрытия текстильных изделий из природных, искусств. или синтетич. волокон водн. р-ром водорастворимого ксантогената (К), содержащим $< 30\%$ Na к весу α-целлюлозы, характеризуется тем, что К разлагается с образованием пленки гидрата целлюлозы на обрабатываемом изделии. К могут быть получены пропусканием вискозы через фильеры в осадительную ванну; их очищают обработкой диэтиловым эфиром, ацетоном или CS_2 и сушат. К содержит не более одного иона Na на моль CS_2. Пропитывающий р-р может содержать вспомогательные продукты (пигменты, пластификаторы, смачиватели). После пропитки разложение К осуществляется нагреванием, действием к-ты или совместным действием обоих средств. Эта обработка изменяет туше изделия и его гидрофобные свойства; она имеет также антистатич. действие и пригодна для операций нанесения ворса. О. Славина

64569 П. Способ обработки хлопка (Method of treating cotton) [Textile Technology Institute of]. Англ. пат. 732779, 29.06,55

Материалам из хлопка придают устойчивость к действию плесени обработкой акрилонитрилом в виде паров или гомог. жидкой смеси с водой в присутствии водн. р-ра гидроокиси щел. металла (в кол-ве не более 10% по весу) при т-ре, близкой к т-ре кипения акрилонитрила, в течение времени, достаточного для присоединения цианоэтиловых групп к хлопку в кол-ве 0,2—0,4 группы на каждый ангидро-глюкозный остаток. Напр., хлопчатобумажную ткань, пропитанную в 2%-ном водн. р-ре NaOH в течение 5 мин. при т-ре ~20°, отжимают на центрифуге до 100%-ного содержания жидкости и пропускают через камеру, содержащую пары акрилонитрила при его т-ре кипения со скоростью, обеспечивающей время экспозиции в 2,5 мин. Камера снабжена приспособлением для конденсации паров акрилонитрила и защиты ткани от соприкосновения со стекаемым конденсатом. Обработанную ткань промывают горячей водой и сушат. По другому способу ткань, после пропитки NaOH, обрабатывают в насыщ. р-ре воды в жидком акрилонитриле при ~ 74° в течение 1—5 мин. О. Славина

64570 П. Производство текстильных тканей из стеклянных волокон (Manufacture of textile fabrics of glass fibres) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Англ. пат. 719466, 1.12.54

Тканям из стеклянных волокон придают мягкость и несминаемость, а отдельным волокнам — извитость или закручивание посредством тепловой обработки при 200—700° (в течение 70 час. при низкой т-ре или нескольких секунд при высокой), которая содействует релаксации волокон и стабилизации ткани. Затем волокна, покрывают пленкообразующим материалом и подвергают термич. обработке для фиксации покрытия на поверхности волокон. Термич. стабилизация может быть проведена в окислительной среде. Рельефные или тисненые рисунки получают прессованием ткани в процессе термич. обработки. В-во для покрытия можно наносить из водн. р-ров, р-ров в органич. р-рителях или в виде эмульсии путем разбрызгивания, намазки роликами, щетками, или плюсования, а в некоторых случаях посредством осаждения из паровой среды. В качестве в-в для покрытия могут служить: продукты конденсации фенолов с альдегидами, аминов или амидов с альдегидами, многоатомных спиртов с многоосновными к-тами, кремнийорганич. соединения; поливиниловые, полиакриловые, полиалкилакриловые, полиэтиленовые, полибутиленовые, бутадиенакрилонитриловые смолы; бутадиенакрилонитриловые и бутадиенстироловые сополимеры; простые и сложные эфиры целлюлозы; каучук, хлоропрен и хлорированный каучук; природные смолы (шеллак, даммаровая смола); протеины (желатина, казеин, ценин); масла, воски, катионактивные аминосоединения и комплексные соединения. В составы для покрытия могут быть введены также красители или пигменты. О. Славина

64571 П. Антистатические продукты и обработка ими текстильных волокон. Скофилд (Treatment of textile fibers with antistatic agent and product thereof. Schofield Frank McGrew) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2742379, 17.04.56

Для антистатич. обработки гидрофобных нецеллюлозных волокон применяют смеси алканоламмониевых солей алкильных эфиров фосфорных к-т общей ф-лы $(RO)_2PO(\rightarrow O)—[PO(OR)(\rightarrow O)]_{n-1}—P(OR)_2(\rightarrow O)$ (n — от 1 до 6; R — H или нормальный алкил с $C_8 — C_{18}$, причем в смеси до 50% R должны присутствовать в виде H). Указанные эфиры получают взаимодействием 2 молекул алкоголя (или смеси алкоголей) с 1 молекулой фосфорного ангидрида. При этом до 25% фосфорной к-ты может находиться в виде ортофосфорной к-ты; остальная часть должна присутствовать в форме пирофосфорной к-ты. Диэтаноламмониевые соли этих этерифицированных фосфорных к-т легко растворяются в алкоголе и удовлетворительно растворяются или диспергируются в воде. На текстильные волокна их можно наносить плюсованием, с ролика или путем опрыскивания. Пример. К 400 *г* смеси высших жирных алкоголей (из 3% *н*-деканола, 61% *н*-додеканола, 23% *н*-тетрадеканола, 11% гексадеканола и 8% октадеканола) постепенно добавляют при непрерывном охлаждении, поддерживая т-ру на уровне 75—80°, 142 *г* фосфорного ангидрида и вымешивают смесь в течение 12 час. при 80°. Полученную массу, при т-ре, не превышающей 80°, приливают к 45 *г* диэтаноламина; образуется вязкая паста; 10%-ная водн. дисперсия ее показывает pH 7,45. О. Голосенко

64572 П. Склеивание тканей. Янг, Лидер (Collage des tissus. Young P. D. S., Leader D. A.) Франц. пат. 1106837, 27.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 156 (франц.)]

Процесс склеивания тканей между собой или с другими поверхностями, основанный на применении полиэфирных смол, заключается в предварительной пропитке ткани термоотверждаемой полиэфирной смолой с катализатором полимеризации (путем замачивания жидким составом из стабилизованного полимеризуемого мономера, совместимого с полиэфирной смолой, и активатора полимеризации, действующего одновременно с катализатором и способствующего полимеризации указанного мономера), наложении ткани на другую ткань или другую поверхность и полимеризации смолы. В качестве полиэфирных смол применяют производные полиспиртов (этиленгликоля, диэтиленгликоля, глицерина, пентаэритрита и т. д.) и ненасыщ. поликарбоновых к-т (к-ты малеиновая, фумаровая и др.). Полимеризуемый мономер должен содержать группу $CH_2{=}C{=}$ (стирол, метилстирол, акриловые и виниловые эфиры и т. п.); катализатор полимеризации может быть органич. перекисным соединением: перекисью, гидроперекисью органич. соединения, органич. перкислотой или ее эфиром; в качестве активаторов могут служить третичные амины, нафтенаты, меркаптаны. О. Славина

См. также: Физ.-хим. изучение обработки овечьей шерсти инсектицидами 63945.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

64573. **Очистка воздуха от содержащихся в нем токсических веществ диффузией его через фильтрующую среду.** Джонас, Карпел, Хорматс (The diffusional concept in toxic agent protection. Jonas Leonard A., Karpel Bertram L., Hormats Saul), Armed Forces Chem. J., 1956, 10, № 3, 32—35 (англ.)

Описано приспособление для очистки воздуха при коллективной защите в убежищах, изготовляемое из картона, толщиной $\sim 6{,}5$ *мм*, в состав которого входит тонкоизмельченный активированный уголь для поглощения паров отравляющих в-в и тонкий волокнистый материал для поглощения токсических аэрозолей. Этим картоном можно обивать помещения убежищ, жилые комнаты и т. д. Фильтрующей поверхности площадью 0,9 $м^2$ достаточно для человека, чтобы поддерживать содержание CO_2 меньше 2% и физиологически допустимую влажность и т-ру. Равновесное содержание CO_2 в убежище на N человек с площадью фильтрации A при толщине картона l определяется ур-нием: $\%\ CO_2 = kNl/DA$ (I), где D — коэф. диффузии, k — постоянная. Описаны методы и результаты испытаний убежища со стенками из фильтрующего картона, подтверждающие ур-ние I. Повышение т-ры в убежище кубатурой $2{,}1 \times 2{,}1 \times 2{,}1$ *м* составляло, в среднем 2°, увеличение относительной влажности 13%. Это приспособление для противохим. защиты не требует расхода энергии, так как основано на естественном фильтровании воздуха через защитные материалы.
И. Слоним

64574 К. **Технология и свойства взрывчатых веществ и средств воспламенения.** Крейтер (Sprengstoffe und Zündmittel. Technologie u. Eigenschaften. Kreuter Theodor. Schönebeck/E'be, VEB Sprengstoffwerk I, 1956, 134 S., 3.50 DM) (нем.)

64575 К. **Производство нитроклетчатки** (硝化綿工業. 硝化綿協會, 昭和29年發行. 419 頁. 56 頁. 50 圓, Сёкамэн кёкай, 1954, 419 стр., 500 иен.) (японск.)

64576 П. **Использование отработанной кислоты, образующейся при производстве мощных взрывчатых веществ.** Цумагари, Таката (高猛度爆薬製造の際生ずる硝化廢酸の利用法 • 津曲直臣, 高田文夫) [日本化薬株式會社, Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4742, 9.07.55

В отработанную к-ту, образующуюся при произ-ве тетранитропентаэритрита, гексогена, тетрила и других мощных взрывчатых в-в и содержащую в растворенном виде различные нитросоединения, добавляют избыток мочевины. Образующийся при этом нитрат мочевины осаждается вместе с нитросоединениями, давая взрывчатое в-во, которое может быть использовано для получения взрывчатых смесей. При этом достигается безопасность при проведении дальнейших операций с отработанной к-той и значительная экономия средств, вследствие использования растворенных в отработанной к-те нитросоединений и удешевления регенерации отработанной к-ты, вследствие исключения процесса денитрации. Приведены результаты сравнения взрывных показателей в-в, получающихся при взаимодействии мочевины с отработанной к-той и с чистой азотной к-той.
И. Григорьева

64577 П. **Улучшенное оксиликвитное взрывчатое вещество для паления шнуров на открытом воздухе** (Perfectionnement aux explosifs à oxygène liquide pour le tir à l'air libre) [L'air Liquide (Soc. An pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)]. Франц. пат 1112288, 12.03.56

Запатентовано сильнобризантное оксиликвитное взрывчатое в-во на основе угля, образующее при взрыве главным образом CO. Для этого вводят в заряд избыток жидкого O_2, компенсирующего потерю его путем испарения, в кол-ве, примерно в 1,1—1,2 раза большем, чем требуется для стехиометрич. сгорания угля в кислороде. Это взрывчатое в-во обладает мощностью, превышающей мощность пикриновой к-ты приблизительно на 50%.
М. Фишбейн

64578 П. **Мощное взрывчатое вещество для горнорудной промышленности.** Сато, Сакамото (強力炭鑛爆薬. 佐藤三郎, 阪本勝一) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8293, 16.11.55

В указанное в-во входит NaCl в качестве антигризутной добавки. Установлено, что на взрывные показатели взрывчатых в-в, применяемых в угольных шахтах, оказывает влияние не только кол-во вводимого NaCl, но и степень его измельчения. Приведена зависимость скорости детонации взрывчатого в-ва от величины частиц NaCl (кол-во его во всех случаях составляет 25%, в скобках указана скорость детонации в *м/сек*). Степень измельчения NaCl (проходит через сито): № 5 (6300), № 10 (6000), № 20 (5600). В запатентованном составе применяется NaCl, проходящее через сито № 5.
И. Григорьева

64579 П. **Мощное взрывчатое вещество для шахт с опасным режимом по газу.** Фукуяма (強力膠質炭鑛爆薬・福山郁生) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 9095, 14.12.55

Запатентовано желатинированное взрывчатое в-во (ВВ) для работ в горнорудной пром-сти. Оно состоит из двух слоев: внутренний слой имеет следующий состав (%): нитроглицерина 33,0, пироксилина 1,4, нитрата аммония 57,6, древесной муки или крахмала 8,0. Наружный слой, помимо указанной взрывчатой смеси, содержит значительное кол-во предохранительной добавки, состоящей из 50% NaCl и 50% крахмала. При фабрикации такого ВВ экономия нитроглицерина достигает $\sim 40\%$. Взрывные показатели его превышают стандартные на 10—15%. Скорость детонации равна 5600 *м/сек*. Безопасность воспламенения по метану такая же, как и у существующих антигризутных ВВ.
И. Григорьева

64580 П. **Желатинированное взрывчатое вещество.** Ниими, Тахара, Мия (膠質爆薬・新美政義, 太原正, 宮末弘) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8096, 7.11.55

Запатентовано желатинированное взрывчатое в-во, в котором содержание нитроглицерина снижено по сравнению с обычными динамитами при сохранении пластичности за счет введения в его состав нитросоединений (нитробензола, нитротолуола, нитронафталина), смесей нитроглицерина с нитрогликолем и других азотнокислых эфиров, а также различных винильных и фенольных смол, силиконового масла и других синтетич. продуктов или их смесей. Приведены примеры составов желатинированных взрывчатых в-в для работ в угольных шахтах.
И. Григорьева

64581 П. **Сигнальный патрон** (Cartouche de signalisation) [Gevelot (S. A.)]. Франц. пат. 1112602, 16.03.56

Описано устройство сигнального патрона, воспламеняющего в момент удара снаряда о землю дымовой, цветной или осветительный состав и позволяющего таким образом определить место падения его или сделать видимой окружающую обстановку в тех случаях, когда она расположена далеко от места стрельбы.
М. Фишбейн

64582 П. Взрывчатые и воспламенительные вещества. Фридерих (Spreng- und Zündstoffe. Friederich Walter). Пат. ФРГ 945010, 28.06.56

Указанные в-ва получают из солей дитетразола ($Na_2C_2N_8$, $BaC_2MnC_2N_8$) и нитросоединений (пикрилхлорид, тетранитроанилин и т. д.) взаимодействием в р-рителе, напр., ацетоне при ~ 20°, или легком нагревании с одновременным образованием солей щел., щел.-зем. или тяжелых металлов. Получаемые воспламенительные в-ва сравнительно мало чувствительны к трению, но очень чувствительны к удару. Добавленные в небольших кол-вах к другим воспламенительным в-вам повышают их чувствительность к удару, подобно тетразену. Так как они при этом обладают большим содержанием энергии, то в большей степени повышают качество воспламенительных в-в, чем тетрацен. Для этой цели дитетразольные соединения примешивают к азиду свинца или накладывают их на его заряд. Капсюли-детонаторы, снаряженные азидом свинца или гремучей ртутью с добавкой дитетразольных соединений так же легко детонируют при наколе жалом, как и капсюли, снаряженные тетразеном. Новые воспламенительные в-ва очень чувствительны к пламени, поэтому с успехом могут применяться для инициирования трудно воспламеняющихся в-в, как, напр., азида свинца. И. Григорьева

64583 П. Медленногорящие смеси для изготовления воспламенительных шнуров. Хигасисима, Хомма, Накаи, Йоситоми (延時栗・東島直, 本間邦男, 中井嘉七, 吉富宏彦) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8498, 21.11.55

Смеси для изготовления воспламенительных шнуров состоят из перекиси бария, одного или нескольких нитропроизводных, а также селитры, сурика, хромовокислого свинца, окиси железа и других окислителей, обладающих следующими свойствами: т-ра воспл. ~ 350°, время загорания 4 сек.; т-ра продуктов сгорания 600°, время затухания раскаленных частиц 3 μсек. Приведены составы с указанием в-в (в %): № 1. Перекись бария 98,0, тринитронафталин 2,0, № 2. Перекись бария 48,5, тэн 8,2, селитра 43,3; № 3. Перекись бария 35,0, тротил 3,0, *м*-динитробензол, азосалициловая к-та 2,0, хромовокислый свинец 60,0. № 4. Перекись бария 83,0, *n*-динитробензол 1,5, нитрокрахмал 1,5, окись железа 14,0; № 5. Перекись бария 65,0, гексанитродифениламин 10,5, окись свинца 24,5. И. Григорьева

См. также: Детонация ВВ 63110, 63112, 63116, 63117. Теория составных зарядов 63111. Воспламенение ракетных порохов 63113. Изучение горения и взрыва ВВ 63114, 63115. Экстракция нитрогуанидина из пороха 63828. Сточные воды от пр-ва ТНТ 64276

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

64584. Путь нового лекарственного препарата от лабораторных опытов до производственного выпуска. Дорнетт (From beaker to ampule with a nev drug. Dornette William N.), Current Res. Anesthesia and Analgesia, 1954, 33, № 1, 38—45 (англ.)

На примере суретала (5-аллил-5-метилбутилтиобарбитурат) показан путь, который проходит в США новый препарат от первого лабор. синтеза до произ-ва: синтез ряда аналогичных соединений; первая проверка и выбор лучшего из них; фармакодинамич. и токсикологич. исследования; патентование методики или продукта; начальные клинич. испытания; выпуск в укрупненном масштабе и широкие клинич. испытания; утверждение Американской медицинской ассоциацией; выбор родового и фирменного названия; организация и контроль произ-ва; фасовка и упаковка. Г. Вигдорович

64585. Применение меченых атомов в фармакогнозии. Эванс (Tracer technology in pharmacognosy. Evans W. C.), Export Rev. Brit. Drug and Chem. Ind., 1956, 17, № 195, 37—41, 63 (англ.)

Обзор. Методика и пути использования радиоактивных изотопов в фармакогностич. исследованиях. Библ. 31 назв. М. Беленький

64586. Адсорбция алкалоидов спорыньи. Берка, Добеш (Adsorbovatelnost námelových alkaloidů. Berka Jaroslav, Dobeš Ivan), Českols. farmac., 1956, 5, № 2, 99—100 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Найдено, что алкалоиды спорыньи хорошо адсорбируются на фильтровальной бумаге, на материалах, применяемых для получения прозрачных и обесцвеченных р-ров, а также тальке и каолине, употребляемых при изготовлении таблеток, драже и пилюль. При работе с малыми кол-вами алкалоидов потери, обусловленные этой адсорбцией, могут составлять несколько десятков процентов. При оценке содержания алкалоидов в спорынье рекомендуется применять стеклянные фильтры или центрифугу. А. Травин

64587. Получение α- и β-глицерофосфата Na из продажного глицерофосфата Na. Флёри, Ледизэ (Préparation de l' α-glycérophosphate de sodium et du β-glycérophosphate de sodium à partir du glycérophosphate de sodium commercial (Note de laboratoire). Fleury Paul, Le Dizet Léa, M-me), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 738—740 (франц.)

Продажный глицерофосфат Na (I) содержит 5—35% α-I. Для получения α- и β-изомеров I с содержанием 93%, β-I растворяют на кипящей бане в 0,5 по весу воды, оставляют кристаллизоваться на 24 часа, фильтруют и промывают смесью 3 объемов метанола на 1 объем воды (на 1 *кг* соли трижды по 120 *мл* смеси). После 1-й кристаллизации 1 *кг* I получают 500 *г* продукта с содержанием 96,9% β-I, после 2-й — 370 *г* 97,7%-ного, после 3-й — 280 *г* 98,4%-ного, после 4-й — 205 *г* 98,8%-ного и после 5-й — 150 *г* 99,2%-ного; кристаллизацией маточников получают 410 г 95,7%-ного β-I, кристаллизацией последнего — 140 *г* 97,7%-ного продукта. Для получения α-I 250 *г* технич. I в виде 10%-ного водн. р-ра пропускают через 1,2 *л* пермутита-50, предварительно обработанного HCl и промытого водой, промывают водой до pH промывной воды ~5 (всего 3,3 *л* фильтрата) и кипятят, контролируя содержание α-глицерофосфорной к-ты (II) (окислением титрованным р-ром йодной к-ты) и минер. P (колориметрически); через 1,25 часа кипячения содержание II достигает 87,5%, а продуктов гидролиза II 3,62%. Р-р нейтрализуют Na-щелоком (по фенолфталеину), упаривают в вакууме до 330 *г* остатка, оставляют на 48 час. и фильтруют 162 *г* 95%-ного α-I, который после 1-й перекристаллизации дает 140 *г* 97,5%-ного α-I и после 2-й 110 *г* 98,8%-ного α-I. Маточники содержат на 1,21 *г* P в виде фосфата Na, 15,35 *г* P в виде α-I и 4,29 *г* P в виде β-I. Ю. Вейдельштейн

64588. Фильтрование препаратов для инъекций в фармацевтическом производстве. Вильке (Filtration von Injektionspräparaten im pharmazeutischen Betrieb. Wilke Herbert), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 10, 428—440 (нем.)

Приводя требования, предъявляемые к препаратам для парентерального применения, автор подробно останавливается на способах фильтрования для достижения стерильности (удаление всех вегетативных, па-

тогенных и непатогенных микроорганизмов), для удаления бактериальных токсинов, вызывающих повышение т-ры, и для удаления корпускулярных чужеродных тел, волокон, пылинок и т. п. Описана фильтровальная аппаратура и даны практич. указания по фильтрованию. Ю. Вендельштейн

64589. **Определение холевой кислоты в билихоле.** Беднарж (Poznámka ke stanovení kyseliny cholové v Bilicholu. Bednář Jiří), Českosl. farmac., 1956, 5, № 3, 157—158 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Билихол (комплекс холевой к-ты с уротропином) кипятят 0,5 часа с 0,5 н. р-ром HCl в 40%-ном спирте (или CH_3OH) и упаривают. Образующаяся при этом свободная холевая к-та дает с фурфуролом и H_2SO_4 окрашенное соединение, которое подвергают фотометрич. измерению известным методом. Точность метода ± 5%. А. Травин

64590. **Предварительное исследование установления изотоничности.** Хаммарлунд, Педерсен-Бьергор (A preliminary study of the adjustment of isotonicity. Hammarlund E. Roy, Pedersen-Bjergaard Kaj), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, Suppl. № 2, 107—116 (англ.)

Описан новый графич. метод установления изотоничности р-ров индивидуальных соединений с помощью добавления определенных кол-в NaCl; осмотич. действие каждого р-ра является слагаемым с таковым добавленного NaCl вплоть до изотонич. конц-ий. Осмотич. действие р-ров различных сложных в-в не всегда является аддитивным, поэтому невозможно рассчитать изотоничность таких р-ров путем взаимного прибавления их друг к другу. Хлоргидраты дибукаина, прометазина, бромдифенилгидрамина и хлорпромазина (I) и малеат пириламина склонны к мицелярному агрегированию, вследствие чего их р-ры обладают осмотич. действием, меньшим рассчитанного из их конц-ий. Хлоргидрат I образует в водн. р-рах мицеллы с числом агрегаций 10. Ю. Вендельштейн

64591. **Полярографическое исследование некоторых эфиров никотиновой кислоты.** Фольке (Polarografické stanovení některých esterů kyseliny nikotinové. Volke J.), Českosl. farmac., 1956, 5, № 4, 206—208 (чешск.; рез русск., англ., нем.)

Метиловый эфир I (I — никотиновая к-та) при pH 3 восстанавливается в 2 волнах, сумма которых соответствует потреблению 2 электронов; при более высоком pH волна более отрицательного характера исчезает с выделением H, но при pH > 6 положительная волна сменяется отрицательной. Обе ступени сливаются при pH 9. В щел. р-рах восстановительная волна с течением времени снижается вследствие гидролиза. Определение бензилового и изоамилового эфира I осложняется их плохой растворимостью в воде. Эфиры I можно определять с помощью более положительной восстановительной волны при pH 7, или, при быстром определении (опасность гидролиза!), также и в щел. р-рах, напр. метиловый эфир I при pH 9,7. Определение бензилового и изоамилового эфиров I проводят в присутствии спирта. Расчеты производят по калибровочной кривой или методом стандартной прибавки с точностью ±2%. Свободная I не препятствует определению эфиров; одновременное присутствие свободной I и ее эфиров устанавливают при pH 8 смеси. Ю. Вендельштейн

64592. **Определение хлорамфеникола в фармацевтических препаратах методом противоточного распределения.** Брунселль (The assay of chloramphenicol in pharmaceutical preparations by means of a simple counter current technique. Brunzell Arne), J. Pharmacy and Pharmacology, 1956, 8, № 5, 329—333 (англ.)

Определение указанным методом (см. РЖХим, 1956, 7987) хлорамфеникола. И. П.

64593 П. **Польская фармакопея.** Изд. 3. Мушиньский (Farmakopea polska. wyd 3, red. Muszyński Jan, Yarszawa, Panstw. Zaklad Wydawn. lekars, 1954, 950 s., rys., 132 zl.) (польск.)

64594 К. **Сульфамиды.** Калиновский (Sulfonamidy, Kalinowski Kazimierz. Warszawa, Panstw. Zakl. Wydawn. Lekars., 1956, 80 s.) (польск)

64595 К. **Синтез витаминов. (Учебн. пособие для технол. специальностей вузов). Беэр А. А., Рубцов И. А.** М., Пищепромиздат, 1956, 259 стр., илл., 9 р. 85 коп.

64596 С. **Спецификация на очищенную крезиловую кислоту** (Specification for refined cresylic acid). Инд. стандарт, IS : 540 : 1956 (англ.)

64597 П. **Способ получения аналептически активных веществ.** Пфанц, Мюллер (Verfahren zur Herstellung analeptisch wirksamer Substanzen. Pfanz Hermann, Müller Horst O. K.). Пат. ГДР 10620, 5.10.55

Для получения *трео*-1-фенил-2-аминопропанола-1 (I) с превосходным выходом *эритро*-1-фенил-2-аминопропанол-1 (II) ацетилируют по N обычным способом или с помощью уксусного ангидрида (III) в водн. р-ре в присутствии $NaHCO_3$; полученный продукт обрабатывают $SOCl_2$, превращая в соответствующий оксазолин, который непосредственно в р-ре или после выделения омыляют к-тами, напр. HCl-к-той; I обладает аналептич. действием, во много раз превышающим таковое кофеина и близким к действию 1-фенил-2-аминопропана, но свободным от побочного действия последнего; установлено, что I устраняет парализующее действие морфина на дыхательный центр и наркотич. действие хлоралгидрата, уретана и диэтилбарбитуровой к-ты. Примеры: 38 *г* хлоргидрата II растворяют в 300 *мл* воды, при охлаждении прибавляют 41 *мл* III и при размешивании $NaHCO_3$ до прекращения выделения CO_2, нагревают до кипения, избыток $NaHCO_3$ связывают разб. CH_3COOH. Р-р разбавляют горячей водой до 1200 *мл*, по охлаждении выделяют, отсасывают и сушат 31,4 *г* (80,3% теории) *эритро*-N-ацетил-1-фенил-2-аминопропанола-1 (IV), т. пл. 135°. В 75 *мл* $SOCl_2$ вносят при 40° 15,7 *г* IV, оставляют на 30 мин. при 20°, прибавляют по каплям при перемешивании 150 *мл* воды, кипятят 4 часа с обратным холодильником, охлаждают до 20°, прибавляют CH_2Cl_2 и 50 *мл* 33%-ного р-ра KOH, отделяют слой CH_2Cl_2, сушат Na_2SO_4 и осаждают пропусканием HCl. Выход хлоргидрата-I 13,5 *г* (90% теоретич.), т. пл. 167—169°; 12 *г* IV растворяют при охлаждении в 30 *мл* $SOCl_2$, оставляют на 3 часа при 20°, вносят при перемешивании в смесь р-ра соды и органич. р-рителя, напр. эфира, C_6H_6 или $CHCl_3$. Органич. р-ритель, содержащий основание оксазолина, отделяют, упаривают, маслянистый остаток растворяют в 100 *мл* 10%-ной HCl, прибавляют 100 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа, отгоняют в вакууме воду и избыток HCl; кристаллизующийся маслянистый остаток растворяют в спирте или пропаноле и осаждают эфиром. Получают 9—10 *г* (75—85% теоретич.) хлоргидрата-I, т. пл. 169—170°. Ю. Вендельштейн

64598 П. **Способ получения дихлорацетамидов** (Dikklooriasetamiden valmistusmenetelmä) [May & Baker Ltd]. Финск. пат. 28068, 10.12.55

Стереоизомерные в-ва (или их смеси) общей ф-лы n-$R^3C_6H_4CH(OR^1)CH(NHCOCHCl_2)CH_2OR^2$ (R^1 и R^2 могут быть одинаковы или различны и должны представлять собой H, низший алкил или аралкил; вместо обоих R^1 и R^2 может присутствовать 2-валентный атом или 2-валентная группа, связывающая 2 атома O, напр.,

— CO — **или** CHR^4 (R^4 — H, низший алкил, циклоалкил, арил, аралкил), R^3 — H, NO_2) получают р-цией амина общей ф-лы n-$R^3C_6H_4CH(OR^1)CH(NH_2)CH_2OR^2$ с хлоральциангидрином, хлоралем или хлоральгидратом в присутствии в-ва, связывающего к-ту. Б. Фабричный

64599 П. Способ получения серусодержащих ртутных соединений. Эрхарт, Ледичке (Verfahren zur Herstellung von schwefelhaltigen Quecksilberverbindungen. Ehrhart Gustav, Leditschke Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vorwals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 940896, 29.03.56

Нейтральные, действующие как диуретики, серусодержащие ртутные соединения получают р-цией в-в общей ф-лы: $R'XCH_2CHR''CH_2HgOH$ (R' — ароматич. или гидроароматич. остаток, содержащий кислую солеобразующую группу, X = SO_2NH, CONH, NHCONH, а R'' — оксигруппа, которая может быть замещена алкилом или оксиалкилом и в форме своих солей взаимодействует с соединением общей ф-лы (I). (Y = O, S или NH). В качестве исходных в-в могут служить N-(γ-оксиртуть- β-оксипропоксипропил)-*м*-сульфамидобензойная к-та, N-(γ-оксиртуть-β-диоксипропоксипропил)-сульфамидобензойная к-та и близкие соединения. Взвесь 7,8 *г* 2-меркаптобензоксазол-6-карбоновой к-ты (II) в 20 *мл* 2 н. р-ра NaOH смешивают с р-ром 22,4 *г* 1-[N-(γ-оксиртуть - β - метоксипропил)-карбонамидо]-2-феноксиуксуснокислого натрия в 40 *мл* H_2O. Р-р фильтруют через слой активированного угля и выпаривают в глубоком вакууме. Получают 17,2 *г* ди-Na-соли 1-[*о*-карбоксиметокси- (2′)- бензамидо]- 2- метокси- 3-[6″-карбоксибензоксазолил - (2″) - меркаптортутьпропана · 3H_2O. — 22 *г* N-(4-карбоксифенил)-N-аллилмочевины в 2000 *г* CH_3OH нагревают с 31 *г* ацетата ртути в 1000 *мл* CH_3OH 4 часа, выпавшие кристаллы отделяют, растворяют в 2 н. NaOH, фильтруют и осаждают 2 н. H_2SO_4. После сушки получают 29 *г* N-(4-карбоксифенил)-N′-(γ-оксиртуть-β-метоксипропил)-мочевины. К р-ру 4,7 *г* последней в 20 *мл* н. NaOH прибавляют 2,2 *г* II, фильтруют и выпаривают в глубоком вакууме, получают 6,1 *г* ди-Na-соли 1-(*n*-карбоксифенилуреидо)-2-метокси-3-[6′- карбоксибензоксазолил- (2′)-меркаптортуть]- пропана · 3H_2O. —15,6 *г* аллиламида 1-β-карбоксипропиониламинофенил-4-сульфокислоты растворяют в 2 *л* горячей H_2O и смешивают с 20,4 *г* метилового эфира α-ацетоксиртуть-β-метоксикоричной к-ты и нагревают 5 час. при 100°, декантируют, остаток промывают водой, растворяют в 25 *мл* 2 н. NaOH, фильтруют и вливают в р-р 4 *мл* CH_3COOH в 500 *мл* H_2O. Получают 18,8 *г* N′-(γ-оксиртуть-β-оксипропил)-амида 1-β-карбоксипропиониламинофенил-4-сульфокислоты, 21,9 *г* последнего растворяют в 80 *мл* н. NaOH и прибавляют 80 *г* II. После фильтрования и выпаривания в глубоком вакууме получают 30,7 *г* ди-Na-соли 1-(*n*-β-карбоксипропиониламидобензолсульфамидо)- 3- (6′-карбоксибензоксазолил- (2′)- меркаптортуть)- пропанола- (2) · 3H_2O. —15,6 *г* аллиламида 1-β-карбоксипропиониламинофенил-4-сульфокислоты нагревают 4 часа при 100° с 15 *г* ацетата ртути в 100 *мл* этиленгликоля. После обработки получают 18,5 *г* N-(γ-оксиртуть-β-оксиэтоксипропил)-амида 1-β-карбоксипропиониламинофенил-4-сульфокислоты, которую затем переводят в Na-соль. —25,8 *г* ангидрида N-(γ-оксиртуть-β-оксипропоксипропил)-*м*-сульфамидобензойной к-ты прибавляют при охлаждении льдом к 9,75 *г* I в 50 *мл* 2 н. NaOH. Р-р выпаривают в глубоком вакууме. Получают 36 *г* ди-Na-соли 1- (*n*- карбоксибензолсульфамидо)- 2-β- пропокси- 3-[6′-карбоксибензоксазолил- (2′)- меркаптортуть)-пропана · 3H_2O. Аналогично получают ди-Na-соль 1-(*n*-β-карбоксипропиониламидобензолсульфамидо)- 3- [6′-карбоксибензимидазолил-(2′)-меркаптортуть] пропанола · 3H_2O.

О. Магидсон

64600 П. Способ получения нового ароматического тиоэфира (Verfahren zur Herstellung eines neuen aromatischen Thioäthers) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 301683. 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7035 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 297993 (РЖХим, 1956, 44675). 2,4-диокситиофенолнатрий вводят в р-цию с изобутилбромидом, после чего обрабатывают $ClSO_3H$ и получают 2,4-диоксифенилтиоизобутил-5-сульфокислоту — химиотерапевтич. препарат. О. Магидсон

64601 П. Способ получения производных пергалогенированной 4-оксибензойной кислоты. Дорн, Пфанц (Verfahren zur Herstellung von perhalogenierten 4-Oxy-benzoesäurederivaten. Dorn Helmut, Pfanz Hermann). Пат. ГДР 9429, 29.03.55

Бромированием при 0—50° 3,5-дибром-4-оксибензойной к-ты, растворенной в высокопроцентном олеуме, получают 2,3,5,6-тетрабром-4-оксибензойную к-ту (I). I с помощью диалкилсульфата или алкилтолуолсульфоната переводят в соответствующий алкильный эфир алкоксибензойной к-ты, который затем омыляют в 2,3,5,6-тетрабром-4-алкоксибензойную к-ту (II). I, II и их соли с неорганич. и органич. основаниями очень хорошо растворимы в воде и обладают бактерицидным и фунгицидным действием, во много раз более сильным, чем 4-оксибензойная к-та, и могут быть применены в фармации и для диагностич. целей. К суспензии 150 *г* 3,5-дибром-4-оксибензойной к-ты в 750 *мл* 75%-ного олеума приливают при перемешивании за 45 мин. при 28° 27 *мл* брома, перемешивают 4 часа, оставляют на 12 час. при 20°, получают I, выход 76%, т. пл. 224° (из сп. или CH_3COOH). Смесь 70 *г* I, 57,4 *г* $CH_3OSO_2C_6H_4CH_3$, 12 *г* NaOH в 60 *мл* воды и 60 *г* CH_3OH кипятят 7 час., получают метиловый эфир II, где R — CH_3, т. пл. 124° (из CH_3OH), кипячением которого с KOH в CH_3OH в течение 12 час. получают II, где R — CH_3, т. пл. 197—198° (из CCl_4). Получены также этиловый эфир II, где R — C_2H_5, т. пл. 102° (из CH_3OH) и соответствующая II, т. пл. 151—152°.

И. Шалавина

64602 П. Получение изоамилового эфира α-[N-(β-диэтиламиноэтил)]-аминофенилуксусной кислоты. Тэсигавара (α-[N-(β-ヂエチルアミノエチル)]-アミノフエニル醋酸イソアミルエステルの製法• 勅使川原義. Японск. пат. 1281, 11.03.54

Указанное в-во оказывает действие, одинаковое с папаверином, и является сильнодействующим болеутоляющим и антиспазматич. средством. Синтез осуществляется р-цией β-диэтиламиноэтиламина с изоамиловым эфиром α-хлорфенилуксусной к-ты (I). Пример: 60 *г* I в 20 *мл* спирта смешивают с 3,75 *г* NaJ и 3,5 *г* β-диэтиламиноэтиламина в 30 *мл* спирта и нагревают 3—4 часа. Фильтруют, подщелачивают слабым р-ром едкой щелочи, экстрагируют эфиром, высушивают Na_2SO_4, фильтруют, удаляют эфир и остаток дистиллируют при 170—173° т. пл. 158—159°.

В. Гужавин

64603 П. Способ получения тиосемикарбазонов. Клоза (Verfahren zur Herstellung von Thiosemicarbazonen. Klosa Josef) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 10595, 6.10.55

Выделяемую из лишайников протоцетраровую к-ту (I) переводят в тиосемикарбазоны (II), действуя на нее при нагревании тиосемикарбазидом (III) в высококипящем индиферентном разбавителе ($C_6H_5NO_2$, $C_6H_5CH_3$ и др.) или же в спирт. среде (для получения эфиров I). Так, 0,5 *г* I и 0,4 *г* III в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают 3 часа при 100°. Получают 0,45 *г* II, т. пл. 280° (обугл.), 0,5 *г* I в 40 *мл* абс. спирта с 0,6 *г* III в

1 *мл* H_2O нагревают 3 часа до кипения; получают 0,5 *г* этилового эфира II, т. пл. 260° (обугл.). Аналогично получают эфиры: изопропиловый, т. пл. 283° (обугл.), *н*-пропиловый, т. пл. 275° (разл.), *н*-бутиловый, т. пл.

285° (обугл.), изобутиловый, т. пл. 290° (обугл.), изоамиловый, т. пл. 260°. Эти эфиры могут быть также получены 4-часовым нагреванием II с алкоголями. Соединения эти обладают противотуберкулезным действием. О. Магидсон

64604 П. Способ получения сульфамидов. Исикава, Кано (スルホンアマイドの製法・石川正雄，加納日出夫) [塩野義製薬株式會社, Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2834, 24.05.54

Взаимодействием 5-аминоизоксазола и его производных общей ф-лы $H_2NC{=}C(R)C(R'){=}NO$ (один R или R^1 — H, алкил, аралкил или арил; другой R или R^1 — аралкил или арил) с *п*-ацетиламинобензолсульфохлоридом (I) или его замещ. получают соответствующие 5-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо)-изоксазолы, после чего гидролизом их превращают в соответствующие 5-(*п*-аминобензолсульфамидо)-изоксазолы. К р-ру 1,2 ч. I в 2 ч. пиридина прибавляют 0,8 ч. 3-фенил-5-аминоизоксазола, оставляют 16 час. стоять, затем прибавлением небольшого кол-ва воды выделяют и отфильтровывают кристаллы. Последние обрабатывают 5%-ным NaOH, отфильтровывают от нерастворимых примесей, щел. р-р подкисляют 10%-ной CH_3COOH, выделившиеся кристаллы вновь отфильтровывают и кристаллизацией из спирта выделяют 1 ч. 5-(*п*-ацетиламинобензосульфамидо)-3-фенилизоксазола, многогранные кристаллы, т. пл. 238° (разл.) 1 ч. этого ацетильного производного нагревают в 5 ч. 10%-ного водн. NaOH на водяной бане в течение 1 часа, после чего подкислением 10%-ной CH_3COOH выделяют 0,7 ч. 5-(*п*-аминофенилсульфамидо)-3-фенилизоксазола, многогранные кристаллы, т. пл. 178—179°. Аналогично из 4,7 ч. I и 3,4 ч. 3-толил-5-аминоизоксазола (в пиридине) получают 2,8 ч. 5-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо) - 3 - толилизоксазола, т. пл. 226° (разл.), а аналогичным гидролизом последнего — 5-(*п*-аминобензолсульфамидо) - 3-толилизоксазол, иглы, т. пл. 191—192° (разл.); из 2,4 ч. I и 1,8 ч. 3-метил-4-бензил-5-аминоизоксазола — 1,6 ч. 5-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо)-3-метил- 4 -бензилизоксазола, т. пл. 184—185° (из разб. сп.), и 5-(*п*-аминобензолсульфамидо)-3-метил-4-бензилизоксазол, иглы, т. пл. 186° (разл.), из 1,7 ч. I и 2,4 ч. 3-фенил-4-метил-5-аминоизоксазола — 2,1 ч. 5-[*бис*-(*п*-ацетиламинобензолсульф)-амидо]-3-фенил-4-метилизоксазола, т. пл. 223°, и 5-(*п*-аминобензолсульфамидо)-3-фенил-4-метилизоксазол, многогранные кристаллы, т. пл. 162°; из 1,2 ч. I и 0,9 ч. 3-бензил-4-фенил-5-аминоизоксазола — 1,2 ч. 5-[*бис*-(*п*-ацетиламинобензолсульф)-амидо]-3-бензил-4-фенилизоксазола, многогранные кристаллы, т. пл. 225° (разл.), и 5-(*п*-аминобензолсульфамидо)-3-бензил-4-фенилизоксазол, многогранные кристаллы, т. пл. 170° (разл.), соответственно. Полученные препараты обладают активностью против грамотрицательных микроорганизмов. В. Уфимцев

64605 П. Способ получения азобензолсульфамидов оксибензойной кислоты, замещенных гетероциклическим остатком при амидном N. Аскелёф, Сварц (Verfahren zur Herstellung von am Amidstickstoff mit einem heterocyclischen Rest substituierten Oxybenzoesäure-azobenzosulfonamiden. Askelöf Erik, Svartz Nanna) [Aktiebolaget Pharmacia]. Пат. ФРГ 950555, 11.10.56

Патентуемые (5′-азо-4″)-бензолсульфамиды 2′-оксибензойной к-ты (I), замещ. гетероциклич. остатком при амидном N, обладающие кроме обычного для сульфидов бактерицидного действия, также другими видами терапевтич. активности, напр. против ревматич. инфекции различного происхождения, получают диазотированием замещенного при амидном N гетероциклич. остатком сульфаниламида и сочетанием полученного диазосоединения с салициловой к-той (II). Примеры. 50 *г* 2-(*п*-аминобензолсульфамид)-пиридина растворяют в смеси 50 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды и диазотируют р-ром 13,8 *г* $NaNO_2$; р-р диазосоединения постепенно прибавляют к р-ру 28 *г* II, 24 *г* KOH и 12 *г* Na_2CO_3 в воде, периодически добавляя р-р KOH и поддерживая щел. р-цию. Через 2 дня нагревают до 50° в течение 0,5 часа, охлаждают, подкисляют р-ром HCl и фильтруют 2-I-пиридин, т. пл. 240—245° (разл.). Аналогично получены (т-ры плавления с разложением): 2-I-тиазол, т. пл. 220°, 2-I-пиримидин, т. пл. 220—225°, 2-I-4-метилпиримидин, 220° 2-I-4,6-диметилпиримидин, т. пл. 190—195°, 4-I-2,6-диметилпиримидин, 240—245°, 2-I-5-метил-1,3,4-тиодиазол, т. пл. 260—265°. Ю. Вендельштейн

64606 П. Способ получения многоядерных гетероциклических соединений (Verfahren zur Herstellung einer mehrgliedrigen heterocyclischen Verbindung) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 297989, 16.06.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10539 (нем.)]

Обладающие амёбоцидным действием соединение ф-лы (I) получают р-цией 6-гидразинпроизводного соответствующего фуранхинолина с циклогексаноном и замыканием в образующемся гидразоне индольного кольца. Желтый порошок, т. пл. 242°. В. Уфимцев

64607 П. Способ получения *бис*-(4-оксикумарин)-сульфида. Клоза (Verfahren zur Herstellung von Bis-(4-oxycumarin)-sulfid. Klosa Josef) [ASAL Fabrik biologischer und pharmazeutischer Präparate Rudolf Hobl]. Пат. ФРГ 952813, 22.11.56

Бис-(4-оксикумарин)-сульфид (I) получают р-цией 4-оксикумарина с SCl_2 в органич. р-рителе. К р-ру 20 *г* 4-оксикумарина в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 10 *г* SCl_2 в 30 *мл* $CHCl_3$ и кипятят 1 час; при охлаждении выпадает I, выход 90—95%, т. пл. 310—312°. I пригоден в качестве лекарственного в-ва и средства для борьбы с вредителями и глызунами, а также в качестве промежуточного продукта для их получения. В. Уфимцев

64608 П. Производные пиразола. Осуга, Окэда, Тэрайси (ピラツオール誘導體の製造法・小菅卓夫, 桶田秀雄,寺石豐) [日本曹達株式會社, Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 5882, 14.09.54

Соединения общих ф-л $RCOCH_2CHO$ или $RCOCH{=}CHY$ (R-алкил с 7—15 атомами C; Y — окси-, алкокси-, ацилокси- или арацилоксигруппа или галоид) обрабатывают гидразином, арил- или алкилгидразином или их солями с образованием соответствующих производных пиразола общей ф-лы $RC{=}NNHCH{=}CH$. 5,5 *г* Na-соли деканоилацетальдегида в водн. р-ре в течение 30 мин. обрабатывают 1,5 *г* гидразина, подкисляют HCl (к-той), а затем подщелачивают до слабо-щел. р-ции, масляный слой извлекают эфиром, сушат, удаляют эфир и перегонкой выделяют 4 *г* 3-нонилпира-

зола (I), т. кип. 195°/22 *мм*. Р-р 2 *г* деканоилвинилхлорида, 0,5 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 1 *г* К-ацетата в 20 *мл* спирта кипятят 5 час. на водяной бане, спирт отгоняют, разбавляют водой, масляный слой извлекают эфиром и перегонкой выделяют 1,5 *г* I. Р-р 5 *г* деканоилвинилового эфира бензойной к-ты, 0,85 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 1 *г* К-ацетата в 30 *мл* спирта кипятят 5 час. и аналогично указанному выше выделяют 2,5 *г* I. К р-ру 5 *г* деканоилвинилэтилового эфира в 30 *мл* спирта прибавляют р-ры 3,1 *г* $(NH_2NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ в 3 *мл* воды и 0,92 *г* NaOH в 5 *мл* воды, затем 2,3 *г* К-ацетата, при встряхивании кипятят 30 мин. и выделяют 3,2 *г* I. Р-р 3 *г* октаноилвинилхлорида, 1,4 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 2,8 *г* К-ацетата в 20 *мл* спирта кипятят 5 час., спирт отгоняют, разбавляют водой, масляный слой извлекают эфиром, эфир. р-р встряхивают с 50 *мл* 15%-ной HCl и нейтр-цией солянокислого р-ра NaOH выделяют продукт, перегонкой которого получают 0,65 *г* 3-гептилпиразола, т. кип. 163—164°/17 *мм*. Р-р 10 *г* додеканоилвинилхлорида, 3 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 6 *г* К-ацетата в смеси 25 *мл* спирта и 25 *мл* C_6H_6 кипятят 8 час., по окончании р-ции удаляют р-ритель, разбавляют водой, отделяют масло и перегонкой выделяют 2,15 *г* 3-ундецилпиразола, т. кип. 152°/2 *мм*. Р-р 11 *г* гексадеканоилвинилхлорида, 2 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 4 *г* К-ацетата в смеси 25 *мл* C_6H_6 и 25 *мл* спирта кипятят 12 час., по окончании р-ции отгоняют р-рители, разбавляют водой, отделяют масляный слой и перегонкой последнего выделяют 3,3 *г* 3-пентадецилпиразола, т. кип. 227°/1,5 *мм*. Р-р 2 *г* деканоилвинилхлорида, 1 *г* фенилгидразина и 1 *г* безводн. К-ацетата в 30 *мл* спирта кипятят 3 часа, спирт отгоняют, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 1,5 *г* 1-фенил-3-нонилпиразола, т. кип. 181°/3 *мм*. Получаемые соединения пригодны в качестве лекарственных средств. В. Уфимцев

64609 П. Диоксопирролидины. Гофман, Зури (Dioxo-pyrrolidines. Hoffmann Karl, Sury Ernst) [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2727897, 20.12.55

Предлагаются 1-R-3-фенил-3-пиридил-(2′)-2,5-диоксопирролидины, где R — Н, низший алкил, и их терапевтически ценные соли с к-тами, или четвертич. алкилпиридиниевые соли. О. Магидсон

64610 П. Способ получения индолхинолина (Verfahren zur Herstellung eines Indolchinolins) [Sandoz-A.-G. Basel]. Швейц. пат. 296523, 17.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4937 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 291805 (РЖХим, 1955, 22315). Метиловый эфир 3′-амино-1-метил-1,2,3,4-тетрагидро-5,6-бензохинолин-3,7-лактамдикарбоновой к-ты (I) восстанавливают $LiAlH_4$, затем ацетилируют, при этом одновременно происходит гидролиз металлич. комплекса. Так, I растворяют в этилморфолине и обрабатывают 2 часа $LiAlH_4$ при 60°. Продукт р-ции ацетилируют и получают диацетильное производное 7-метил-9-оксиметил-4,5,7,8,9,10-гексагидроиндоло-(4,3 fg)-хинолина, т. пл. 204—205°. О. Магидсон

64611 П. 6,7-Диметил-9-изоаллоксазинацетальдегид и его производные (6,7-dimethyl-9-isoalloxazineacetaldehyde and its derivatives) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 721426, 5.01.55

Патентуется 6,7-диметил-9-изоаллоксазинацетальдегид ф-лы (Ia, R есть CH_2CHO) его гидрат, гидразоны, семикарбазон, тиосемикарбазон и оксим. Ia получают окислением 6,7-диметил-9-полиоксиалкилизоаллоксазина ф-лы Iб (R есть $CH_2-(CHOH)_n-CH_2OH$; $n = 1-4$) с 2,5 *n* экв. окисляющего средства на 1 моль Iб. В качестве окислителя можно применять HJO_4 или $Pb(CH_3COO)_4$, а в качестве исходного продукта-рибофлавин ($n = 3$), галактофлавин или глюкофлавин ($n = 4$). Превращение Ia в его производные можно проводить с выделением или без выделения Ia из реакционной смеси р-цией с NH_2OH, семикарбазидом, тиосемикарбазидом, гидразином, фенилгидразином или 2,4-динитрофенилгидразином. Приведены примеры: а) рибофлавин окисляют HJO_4 в присутствии разб. H_2SO_4 с образованием моногидрата Ia, который нагреванием превращают в Ia; б) моногидрат Ia обрабатывают тиосемикарбазидом в водн. CH_3COOH с образованием тиосемикарбазона Ia; в) рибофлавин в р-ре водн. NaOH обрабатывают р-ром $Pb(CH_3COO)_4$ в CH_3COOH, $PbSO_4$, осаждают H_2SO_4 и полученный Ia с выделением или без выделения из реакционной смеси, превращают в тиосемикарбазон Ia; г) моногидрат Ia в уксуснокислом р-ре обрабатывают $NH_2OH \cdot HCl$ с образованием оксима Ia. В. Уфимцев

64612 П. Способ получения и очистки концентратов витамина B_{12}. Бернхауэр, Фридрих (Verfahren zur Gewinnung und Reinigung von Vitamin-B_{12}-Konzentraten. Bernhauer Konrad, Friedrich Wilhelm) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 941150, 5.04.56

Получаемые по пат. ФРГ 922126 (РЖХим, 1957, 5936) концентраты витаминов группы B_{12} (I) загрязнены окрашенными в коричневый цвет растворимыми органич. в-вами, весьма медленно удаляемыми микробиологич. путем. Патентуется способ удаления указанных загрязнений путем установления определенных значений pH в разных стадиях получения концентратов I: адсорбцию из водн. фазы твердым адсорбентом проводят при pH 7—9, элюирование I из адсорбата водн. р-рителем при pH 3—5, экстракцию I из водн. фазы жидким, не смешивающимся с водой р-рителем в противотоке или с помощью делительной воронки при pH > 6 и осаждение I из нечистых водн. концентратов растворимыми в воде солями при pH >6. В примерах подробно описано получение концентратов I по изложенному выше способу. Ю. Вендельштейн

64613 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724149, 16.02.55

Патентуются 11α-окси-17α-метилтестостерон (I), 11α-окси-10-норметил-17α-метилтестостерон (II), их ацильные эфиры и способ их получения обработкой 17α-метилтестостерона или 10-норметил-17α-метилтестостерона окислителями, образующимися при выращивании культуры рода *Rhizopus*, напр. *R. nigricans* или *R. arrhizus* в аэробных условиях с последующим (по желанию) ацилированием. Ферментацию можно проводить с помощью живого грибка в присутствии питательной среды. Получаемые продукты выделяют методом хроматографии. В примерах описано применение в качестве ацилирующих агентов пропионового ангидрида и хлорангидрида β-циклопентилпропионовой к-ты. Названы эфиры, содержащие до 8 атомов С в ацилоксигруппе. Андростерон получают дегидратацией I $POCl_3$ в лед. CH_3COOH и последующим окислением CrO_3. Аналогично из II получают 10-норметиландростерон. Ю. Вендельштейн

64614 К. Стероидные еноляты щелочных металлов. Натан, Хогг (Steroid alkyli-metal enolates. Nathan Alan H., Hogg John A.) [The Upjohn Co.]. Пат. США, 2727905, 20.12.55

Щелочно-металлич. еноляты 21-алкоксиоксалилпрогестерона получают, смешивая прогестерон с р-ром щел. металла в алканоле и алкильным диэфиром щавелевой к-ты при т-ре от 0° до кипения реакционной

смеси. Аклил в алканоле и диэфире щавелевой к-ты содержит 1—8 атомов С. А. Магидсон

64615 П. **Способ получения оксоацетиламинов (17-ацетиламинокетонов) ряда циклопентанполигидрофенантрена. Шмидт—Томе** (Verfahren zur Herstellung von. Oxoacetylaminen (17-Acetylaminoketonen) der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe. Schmidt—Thomé Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат.ФРГ 918748, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7503 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 915938 (РЖХим, 1956, 23688). Стероид-17-ацетиламинокетоны, являющиеся промежуточными продуктами для получения стероидных гормонов, получают по вышеупомянутому пат. 915938 обычным способом — Бекмановским превращением 20-монооксимов насыщ. или ненасыщ. в данном случае замещ. стероидных поликетонов, особенно 3,20-дикетонов. Напр., прогрестерон-20-монооксим действием $POCl_3$ в пиридине превращают в 17-ацетиламино-Δ^4-андростенон-3, т. пл. 264°. Ю. Вендельштейн

64616 П. **Способ получения 7-дегидрохолестерина из эфиров 7-бромхолестерина. Шальтеггер** (Verfahren zur Herstellung von 7-Dehydrocholesterin aus 7-Bromcholesterinestern. Schaltegger Hermann) [Dr. A. Wander A.-G.]. Пат. ФРГ, 945089, 28.06.56

Указанное превращение ведут путем отщепления HBr с помощью оснований в среде инертного р-рителя, кипящего при т-ре > 100°, и омыления эфирной группы с выделением 7-дегидрохолестерина (I) кристаллизацией. В качестве оснований применяют гидроокиси и карбонаты щел. или щел.-зем. металлов. Преимущество способа состоит в повышении выхода I и в одновременном отщеплении HBr и омылении в одной стадии. Примеры: 1) Р-р 57 *г* 7-бромхолестеринбензоата в 500 *мл* ксилола вносят в течение 20 мин. при размешивании в кипящую смесь 80 *г* 50%-ного водн. р-ра NaOH и 400 *мл* ксилола; через 40 мин. прибавляют спирт до образования гомог. р-ра, после чего кипятят 30 мин. в среде N_2. По окончании отщепления и омыления разбавляют водой и отделяют водн. щелочь от ксилольного р-ра; после удаления р-рителя в вакууме получают смесь стеринов с содержанием 46,8% I, определяемого фотометрически в УФ-свете. Из полученной смеси выделяют I с помощью 3,5-динитробензоата с общим выходом 44,7% на исходный продукт. 2) Аналогично предыдущему, но с KOH и изопропиловым спиртом; содержание I в смеси 43,5%. 3) С заменой спирта смесью метанола и диоксана; выход I 48%. 4) Как в первом опыте, но с заменой NaOH содой, выход 43%. Е. Зиллер

64617 П. **Способ и установка для получения антибиотиков. Клиpe, Нейдль** (Procédé et installation pour l'obtention de substances antibiotiques. Kliwe. H., Neidl G.) Франц. пат. 1057842, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4889 (нем.)]

Для повышения выхода антибиотиков обрабатывают культуры (напр., *Penicillium notatum, P. chrysogenum, Aspergillus oryzae*) переменным током в 50 *гц* при 0,11—1,35 *ма/мм²* и угольных, платиновых или золотых электродах. О. Магидсон

64618 П. **Получение прокаинпенициллина (новоциллина). Амбденсток** (Preparation of procaine penicillin. Umbdenstock Robert R. [Chas, Prizer & Co., Inc.]. Пат. США, 2727892, 20.12.55

Тонкоизмельченные однородные кристаллы прокаинпенициллина (новоциллина) получают взаимодействием в р-ре под действием ультразвуковых колебаний (200—2000 *гц/сек*) новокаина, его хлоргидрата, бромгидрата или ацетона с пенициллином, его щелочной, аммонийной или триэтиламинной солями. О. Магидсон

64619 П. **Пантотенаты антибиотиков, продуцируемых стрептомицетами. Келлер, Мюктер** (Pantothenic acid salts of streptomyces antibiotics. Keller Herbert, Muckter Heinrich) [Chemie Grunenthal G. m. b. H.]. Канад. пат. 523922, 17.04.56

Патентуется способ получения солей пантотеновой к-ты со стрептомицином, неомицином и виомицином, основанный на взаимодействии антибиотиков или их производных с пантотеновой к-той или ее производными, преимущественно в присутствии инертного р-рителя. А. Травин

64620 П. **Соли 2-окси-4-аминобензойной кислоты и стрептомицина и дигидрострептомицина и способ их получения. Пательский, Регна** (2-hydroxy-4-aminobenzoic acid salts of streptomycin and dihydrostreptomycin. Patelski Ray A., Regna Peter P.) [Chas. Pfizer & Co., Inc. (a Delaware Corp.]. Канад. пат. 513774, 14.06.55

Способ получения солей стрептомицина (I) и дигидрострептомицина (II) и 2-окси-4-аминобензойной к-ты (III) путем р-ции в водн. р-ре растворимой в воде или частично растворимой в воде соли III, напр. Ва-соли III, с солями I или II, напр. с сульфатами I и II, отделением осаждающегося $BaSO_4$ и выделением из р-ра образующейся соли I и III или соли II и III Приведен способ получения соли I и III и II и III р-цией сульфата I с III или соответственно сульфата II с III в водн. р-ре в присутствии $Ba(OH)_2$. Ю. Вендельштейн

64621 П. **Гидрирование (стрептомицина) и новые гидрогенизационные катализаторы. Поль, Бюиссон, Жозеф** (Processes of hydrogenation and to novel catalytic agents therefor. Paul Raymond E., Buisson Paul J. C., Joseph Nicole M.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Канадск. пат. 524060, 17.04.56

Водный 20—30%-ный р-р соли стрептомицина (I) или комплекса I (в виде хлоргидрата) с $CaCl_2$ гидрируют при 50—100° и давл. 10—150 *кг/см²* в присутствии 5—15% катализатора, получаемого взаимодействием боргидрида щел. металла со смесью соли Co или Ni и соединения Mo, W, Fe или Cr. А. Травин

64622 П. **Производные стрептомицина. Фрид, Винтерштейнер** (Streptomycin derivatives. Fried Josef, Wintersteiner Oskar) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Канадск. пат. 523760, 10.04.56

Тщательно смешивают H_2 с водн. р-ром соли стрептомицина (I), содержащей скелетный никелевый катализатор, и гидрируют до присоединения 1 моля водорода на 1 моль I. Е. Зиллер

64623. П. **Фармацевтические препараты. Мацек** (Pharmaceutical preparations. Macek Thomas J.) [Merck & Co., Inc.]. Канадск. пат. 524013, 17.04.56

Способ получения состава для изготовления фармацевтич. препаратов парентерального применения состоит в нагревании 4,8 *г* пчелиного воска и 100 *мл* масла земляного ореха в течение 1—4 час. при 150—180° и быстром охлаждении смеси. Образуется тонкая суспензия, сохраняющая при ~20° жидкую, гомог. и желатинообразную консистенцию. А. Травин

64624 П. **Способ получения искусственных углекислых соляных ванн. Хессе** (Verfahren zur Herstellung künstlicher Salz-Kohlensäure-Bäder. Hesse Erich). Пат. ФРГ 942535, 3.05.56

Искусственные углекислые соляные ванны получают растворением в водопроводной воде небольшого кол-ва растворимого коллоида, а затем необходимого для достижения желательного терапевтич. эффекта кол-ва бикарбоната, в частности $NaHCO_3$. Для усиления действия коллоида р-р перед прибавлением $NaHCO_3$ обрабатывают CO_2 (путем распыления CO_2), а также одновременно или после этой обработки прибавляют

NaCl или после обработки CO_2 прибавляют смесь солей, соответствующую составу природных источников. В качестве растворимых в воде коллоидов применяют простые эфиры целлюлозы, соединения полиакриловых к-т или альгинаты и их производные (с мол. в. 8800—176 000), в особенности технич. Na-альгинаты или трудно омыляемые сложные эфиры альгиновой к-ты. Приведены 13 примеров приготовления указанных ванн. В. Уфимцев

64625 П. Препарат для определения билирубина в моче. Фри, Фри (Urine bilirubin diagnostic composition. Free Alfred H., Free Helen M.) [Miles Lab., Inc]. Канадск. пат. 519481, 13.12.55

Патентуется препарат (в форме таблеток) для определения билирубина (I) в моче, содержащий соль диазония, способную к сочетанию с I, карбонат или бикарбонат щел. металла и твердую к-ту в кол-ве, достаточном для создания кислого pH при растворении препарата в воде. В одной таблетке на 10 *мг* $NaHCO_3$ и 100 *мг* сульфосалициловой к-ты содержится 0,2 *мг* *п*-толуолсульфоната *п*-нитробензолдиазония или 0,6 *мг* 4-нитротолуол-2-сульфоната *п*-сульфобензолдиазония. А. Травин

64626 П. Хирургический перевязочный материал, содержащий сульфамидные препараты. Мус (Surgical dressings of sulfonamides. Moos Anthony M.) [American Cyanamid Co.] Канадск. пат. 512200, 26.04.55

Патентуется перевязочный материал, образующий на месте наложения пластичную, удерживающуюся пленку и содержащий в качестве главных составных частей растворимый в воде эфир целлюлозы (I) (напр., метилцеллюлозу) пластификатор и сульфамидный препарат (напр., 2-сульфаниламидопиримидин или его Na-соль). Препарат должен содержать не менее 1 ч. I на 2 ч. твердой фазы. А. Травин

64627 П. Способ получения легкорастворимых в воде сухих препаратов. Шульц, Циглер (Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Trockenpräparaten. Schultz Fritz, Ziegler Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 940134, 8.03.56

К водн. р-рам, содержащим терапевтич. в-ва, неустойчивые в водн. р-рах, напр. витамины, гормоны и т. п., и синтетич. высокомолекулярные колл. в-ва, напр. поливинилпирролидон (ПВП), образующие при высушивании вымораживанием труднорастворимые, склонные к склеиванию остатки, прибавляют сахара, напр. сахарозу, глюкозу или сорбит, после чего высушивают вымораживанием. Сахара не образуют хим. соединений с ПВП и, при сравнительно высоких конц-иях, не образуют гипертонич. р-ров. Пример: к р-ру, содержащему в 100 *мл* не устойчивое в водн. р-рах терапевтич. в-во и 2,5 *г* ПВП прибавляют 4,5 *г* сахарозы, разливают в стерильных условиях по 2,6 *мл* в ампулы, высушивают вымораживанием и затем запаивают ампулы. Содержимое ампулы растворяется в течение 1 мин. в 1,3 *мл* стерильной воды, образуя прозрачный вязкий р-р, сохраняющий полную активность исходного в-ва. В отсутствие сахара прозрачный р-р не образуется через 0,5 часа. Ю. Вендельштейн

64628 П. Способ получения устойчивых суспензий фентиазина. Луттер, Кауэр (Procédés pour la production de suspensions stables de la phénothiazine. Lutter Clemens, Cauer Ernest). Франц. пат. 1026977, 6.05.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7271 (нем.)]

Устойчивые эмульсии фентиазина, применяемые в ветеринарной медицине, получают эмульгированием в присутствии антигистаминных продуктов в виде соли с высшей жирной к-той. В качестве антигистаминных соединений применяют 2'-диметиламин-1'-пропилфентиазин, *п*-метоксибензил-2'-диметиламиноэтил-2-аминопиридин, бензил-2'-диметиламиноэтил-2-амино-5-метилтиодиазол, N-(дигидроимидазолилметил)-N-фенил-N-бензиламин, диметиламиноэтилдифенилметиловый эфир, 1-диметиламин-3-фенил-3-пиридил-(3')-пропан или соли этих соединений. В качестве солей указаны, напр. лаураты пальмитаты, малеинаты и тартраты. Ю. Вендельштейн

64629 П. Пропитанные хирургические перевязочные материалы (Impregnated surgical dressings) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 737093, 21.09.55

Микропористый материал, представляющий собой искусств. смолу, целлюлозу или каучук, пропитывают терапевтически активным или инсектицидным в-вом. Носителем может быть производное целлюлозы. Напр., берут нитрат целлюлозы и р-р терапевтич. в-ва. Одну сторону материала покрывают в-вом, пропускающим влагу. В качестве терапевтич. препаратов используют пенициллин, стрептомицин, хлоромицетин, ауреомицин и сульфамиды, а в качестве инсектицидов: ДДТ и гамма-гексахлорбензол. Л. Михельсон

См. также: Органич. лекарств. в-ва 63416, 63473—63475, 63479, 63480, 63482, 63486, 63498, 63508, 63524, 63530, 63531, 63534, 63540, 63551, 63560, 63666, 63667, 64520. Алкалоиды 63528, 63642, 63643. **Витамины** 63627, 63628, 63649. Гормоны 63630, 63633. **Антибиотики** 63650—63652, 63654, 63655. **Методы анализа** 63820—63823

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

64630. Экспериментальное изучение некоторых факторов при изготовлении концентрированных ядерных эмульсий. Кюэ, Симон (Experimental study of some factors in the production of concentrated nuclear track emulsions. Cuer P., Simon F.), Sci. and Applicat. Photogr. London, Roy. Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 48 (англ.)

Дано сообщение о проведенном исследовании ряда факторов, влияющих на воспроизводимость свойств ядерных эмульсий при изготовлении их по опубликованным рецептам. Результаты опытов не приведены. С. Бонгард

64631. Десенсибилизация и строение десенсибилизирующих веществ. Хорвиц, Фридман (Desensitization and the structure of desensitizing agents. Horwitz Lester, Friedman Joseph S.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, 2, № 2, 68—75 (англ.)

На основании фактов, касающихся процесса десенсибилизации (напр., отсутствия препятствий эффекту фотопроводимости), и особенностей строения активных десенсибилизаторов (наличия сопряженной цепи из четного числа атомов С) с точки зрения теории резонанса, высказано предположение, что в основе этого явления лежит одновременный захват фотоэлектрона молекулой десенсибилизатора и присоединение к ней атома Ag центра светочувствительности, в результате чего образуется соединение типа свободного радикала с одним неспаренным электроном. Необходимым условием является устойчивость такого радикала, обеспечиваемая наличием сопряженной системы с распределением неспаренного электрона по многим атомам (большое число возможных резонансных структур). Вследствие относительно большой устойчивости такого радикала поглощенная энергия успевает рассеяться, и электрон возвращается к атому брома. Н. Спасокукоцкий

64632. Сокращение сроков обработки и расхода воды посредством процесса стабилизации проявленного изображения. Мархилевич К. И., Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 2, 148—150

Статья о процессе стабилизации, заменяющем фиксирование и промывку и существенно сокращающем продолжительность обработки. Описываются требования к стабилизирующим р-рам, приводится их характеристика и рассматривается влияние различных факторов на скорость стабилизации. Для бумаги кодограф рекомендуются следующие условия обработки при 38°: проявление в проявителе Д-72 (1 : 1) 4—10 сек.; останавливающий 5%-ный р-р уксусной к-ты 2 сек.; стабилизация в р-ре ($Na_2S_2O_3$ 10—60%, $NaHCO_3$ 4,5%, Na_2SO_3 1,5%) 4—10 сек.; ополаскивание в 10%-ном р-ре метабората натрия 10 сек. В качестве стабилизирующего в-ва широкое применение находит тиомочевина. Рекомендован состав р-ра для обработки фотобумаги, пластинок и пленок (на 1 *л*): тиомочевины 20 *г*; уксусной к-ты конц. 10 *мл*; кроме того, для пластинок и пленок — хромовых квасцов 10 *г*; для пленок 60 *мл* глицерина; продолжительность обработки бумаг 3 мин., пластинок 6 мин.; в 1 *л* можно обработать отпечатков 9 × 12 *см* 150, пластинок 9 × 12 *см* 75, кинопленки 12 *м*. Стабилизированные изображения обладают пониженной, но вполне удовлетворительной сохраняемостью. Стабилизация приобретает особенно важное значение при недостатке или отсутствии воды, в частности, в подвижных лабораториях при экспедициях, в полевых условиях, а также в процессах копирования документов. К. Мархилевич

64633. Экономия при фотографической промывке. Левенсон (The economics of photographic washing. **Levenson G. I. P.**), Brit. Kinematogr., 1957, 30, № 4, 95—103 (англ.)

При промывке (П) должны быть достигнуты нормы содержания тиосульфата (Т) в слое. Если фильмы предназначаются не для архива, а для обычного использования, то допустимы кол-ва Т (*мг* на *см*^{2}): для кинопозитива 0,003—0,0075; кинонегатива и катушечных фотопленок 0,03; рентгеновских 0,04—0,08 (для каждого из двух слоев), для отпечатков 0,015 (двойной толщины — 0,030). Эти кол-ва значительны, если учесть малую толщину слоя; кинопозитив после П и отжима влаги содержит ~0,002 *мм* р-ра на 1 *см*^{2}; при допустимом содержании Т 0,008 *мл* на 1 *см*^{2} это соответствует конц-ии Т 4 *г* в 1 *л* жидкости; П должно понизить конц-ию Т в 100 раз по сравнению с фиксажем. Опыты проводились в лаборатории и в машине. Для позитива установлено, что удовлетворительные результаты достигаются при трех П по 5 сек. с перемешиванием при фиксировании в обычном фиксаже и при двух П по 10 сек. в кислом фиксаже; продолжительность П возрастает при дубящем фиксаже. Для негатива плюс-х установлено, что при трех П с перемешиванием удаление Т достигается при продолжительности каждой П 30 сек. при кислом недубящем фиксаже; П удлиняется втрое при дубящем фиксаже; продолжительность П сильно возрастает без перемешивания. П в машине показала, что необходимый противоток воды равен для кинопозитива 2,5 *л* на 300 *м* пленки, а для кинонегатива 10 *л* на 300 *м* пленки. Пленка три-х промывается медленнее, чем плюс-х в связи с задубленностью слоя. Цветная пленка требует более продолжительной П при интенсивном перемешивании. Опыты проводились в машине с тремя баками при перемешивании сжатым воздухом и отсасывании влаги между баками. При продолжительности П негатива истменколор 2 мин. 50 сек. в каждом баке, содержание Т в пленке составляло 0,003—0,006 *мг/см*^{2}. Для катушечной пленки верихром установлено, что достаточно трех смен воды по 30 сек. Выводы подтверждают результаты ранних работ других авторов (1917 г.). Кол-во воды для П может быть во много раз уменьшено по сравнению с обычными нормами. К. Мархилевич

64634. Восстановление серебра из истощенных фиксажей. Мансфельд (Silberrückgewinnung aus verbrauchten Fixierbädern. **Mansfeld Sigurd**), Bild und Ton, 1957, 10, № 2, 40; № 3, 70; № 4, 101, 104—106 (нем.)

Приводится классификация способов регенерации Ag из истощенных фиксажей: 1. Хим. способы: а) вытеснение Ag из соединений прибавлением металлов; б) добавление восстанавливающих в-в, под действием которых выпадает свободное Ag; в) добавление в-в, осаждающих Ag в виде нерастворимых соединений, обычно в виде Ag_2S. 2. Электролиз: а) постоянным током; б) выпрямленным током от сети переменного тока или батареи. В условиях производственной работы имеют значение главным образом, электролизные способы. Кратко рассматривается большое число патентов американских, английских, французских и немецких на электролизные способы регенерации Ag. Дается обзор патентов по хим. способам — с применением металлов, гидросульфита Na, ронгалита, сахара, фотографич. проявителя и других. К. Мархилевич

64635. Простой вывод соотношения между диффузной и регулярной плотностью. Пауэлл (A simple treatment of the relation between diffuse and specular density. **Powell P. G.**), J. Photogr. Sci., 1956, 4, № 5, 120—125 (англ.)

На основе элементарной теории диффракции лучей выведена ф-ла интенсивности и распределения света, рассеянного проявленным фотографич. слоем, и приведен расчет соотношения между диффузной и регулярной оптической плотностью фотографич. почернения. Экспериментально показано, что теория дает приемлемую общую картину поведения проявленных эмульсионных слоев. Установлено, что неровность поверхности слоя оказывает существенное влияние на измерения регулярной плотности и, следовательно, на коэф. Калье. С. Бонгард

64636. О цветной фотографии. Равиниэми (Värivalokuvauksesta. **Raviniemi Eero**), Suomen kem., 1957, 30, № 1, A3—A7 (финск.)

Описан принцип субтрактивного способа получения цветного фотографич. изображения с применением в качестве компонент бензоилацетанилида (для желтого), 2-цианацетилкумарона (для пурпурного) и 2-хлор-6-фенилфенола (для голубого изображения) и в качестве проявителя *о*-метил-*п*-диэтиламиноанилина. Приведена схема механизма образования продуктов окисления проявляющего в-ва и азометиновых красителей. И. Соловьева

64637 П. Фотографические светочувствительные материалы. Сейнер (Photographically sensitive elements. **Saner William Russell**) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2717834, 13.09.55

Фотографический материал, состоящий из подложки и галоидосеребряного эмульсионного слоя, содержит еще по крайней мере один слой из полимерной соли полимера (I) с анионной поверхностноактивной к-той (II) с большим мол. весом. Такой противозарядный слой предпочтительно наносят на обратную сторону основы. I избирают из группы в-в, включающей полимеры α, β- и γ-винилпиридина и их гомологи с алкильным остатком с 1—4 атомами С, связанным с атомом С кольца пиридина; II — из группы, включающей алифатич. карбоновые, сульфиновые и сульфоновые кислоты с 10—18 атомами С и сульфокислоты алкилбензола или алкилнафталина не менее чем с 10 атомами С, причем алкильные группы содержат

от 3 до 18 атомов С. Повторяющиеся атомы N I соединены с II дополнительной связью. С. Бонгард

64638 П. Способ получения защитных слоев на ацетилцеллюлозных пленках (Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten für Acetylcellulosefilme) [Zschimmer Paul]. Пат. ФРГ 937988, 19.01.56

Пленку непосредственно после обработки и сушки покрывают защитными слоями пропусканием ее через соответствующий р-р при 30—60° с последующим удалением избытка р-ра. Основной составной частью р-ра является желатина, а также пластмасса, напр. продукты конденсации фенолов и крезолов или продукты полимеризации, в особенности полиамиды. В качестве р-рителей применяют спирт и другие в-ва. Пример. 60 *г* желатины и 5—6 *г* полиамида обрабатывают при 60—65° в течение 40—50 мин. 5—25 *мл* конц. CH_3COOH. Затем добавляют 90 *мл* этилового спирта и 20 *мл* ацетона, а также 6 *г* нитро- или ацетилцеллюлозы или 6 *г* продуктов конденсации фенолов или крезолов (вместо целлюлозы), и, наконец, 4—10 *г* глицерина. Пленка, покрытая защитными слоями, при проецировании фильма в значительной степени предохраняется от механич. воздействий, образования царапин и т. п., вследствие того, что защитный слой имеет большую твердость, чем основа и желатиновый слой. К. Мархилевич

64639 П. Способ фотомеханического получения печатных форм для офсетной печати. Каулен (Verfahren zur Herstellung von Druckplatten für den Offsetdruck auf photomechanischem Wege. Kaulen Robert [Dr. Bekk & Kaulen Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955027, 27.12.56

Усовершенствованный способ сушки печатных форм (ПФ), проявленных водой или промытых водой после травления, состоит в том, что на ПФ с тыльной стороны направляют струю теплой воды; одновременно на копировальный слой может быть направлен ток воздуха сверху вниз. После высушивания слоя ток воды прекращают, и ПФ охлаждают потоком воздуха. Сушку ведут в том же приборе, где проводят мокрую обработку ПФ, которую устанавливают под углом ⩾45°. Способ обеспечивает быструю сушку слоя и устраняет опасность повреждения ПФ при переносе ее в сушильный шкаф. С. Бонгард

64640 П. Способ получения диазотипных копий. Сандерс, Вилдерс (Process for the manufacture of diazotype copies. Sanders Theodorus Petrus Wilhelmus, Wilders Johannes Henricus Andreas) [Chemische Fabriek L. van der Grinten N. V.]. Пат. США 2741558, 10.04.56

Полутоновые копии получают на однокомпонентном материале, в котором диазосоединение частично разлагается при экспонировании. Материал содержит слой для проявления жидкостями, включающий пленкообразующее в-во (I) и диазосоединение (II) — производное *п*-аминобензола, которое при экспонировании образует продукты разложения, в щел. среде вступающие в р-цию с исходным II, причем прореагировавшая часть II не вступает в р-цию с азокомпонентой. Экспонированный материал обрабатывают для создания в слое щел. среды, при которой протекает указанная р-ция, после чего проявляют в р-ре азокомпоненты, реагирующей с оставшейся частью II. Получают изображение с улучшенной градацией, особенно в больших плотностях. Для определения способности образовывать активные продукты фоторазложения слабокислый 0,004 н. II экспонируют до полного разложения II и смешивают с равным объемом 0,004 н. *п*-диэтиламинобензолдиазонийхлорида, доводят pH содой до 9,5 и выдерживают в течение 15 мин. при 18°. II, экспонированные р-ры которых разлагают не менее половины диазонийхлорида, активны. Пригодны II строения $XN_2C_6H_4N(R^1)R^2$, где X — анион; R^1 и R^2 — алкилы, включающие вместе 10—12 атомов С, причем каждый остаток содержит не менее 4 и не более 7 атомов С; один из алкилов имеет боковую цепочку, соединенную с атомом С. Указаны соли *п*-диазоди-*н*-гексил-, *п*-диазоди-*н*-амил- и *п*-диазоди-*н*-бутиланилина. Кол-во II в слое составляет от 0,8 до 2,0 ммоля на 1 *м*². Щел. среда в диазотипном слое создается контактированием его с влажным NH_3-газом или нанесением тонкого слоя щел. р-ра. Кол-во щелочи в слое может быть достаточным для последующего проявления; в этом случае щелочь в проявитель не вводят. В качестве I пригодны частично гидролизованный эфир целлюлозы (предпочтительно ацетат целлюлозы), а также желатина и частично гидролизованный сложный эфир поливинилового спирта, нанесенные на прозрачную или непрозрачную подложку. С. Бонгард

64641 П. Способ изготовления светокопировального материала. Ягода (Verfahren zur Herstellung von Lichtpausmaterial. Jahoda Erward) [Kalle & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 941768, 19.04.56

На подложку (проклеенную бумагу) сначала наносят слой из отдельных, тесно прилегающих одна к другой частиц нерастворимых в воде поливиниловых смол, предпочтительно полистирола или содержащих его смешанных полимеров, причем водн. дисперсию нерастворимой в воде поливиниловой смолы с частицами < 1 μ, наносят на подложку и сушат при т-ре ниже т-ры плавления поливиниловой смолы; затем наносят на слой поливиниловой смолы р-р, обычно применяемый в технике приготовления светокопировальных слоев, предпочтительно р-р светочувствительного диазосоединения, и сушат при т-ре ниже т-ры плавления поливиниловой смолы. Пример. К 1 ч. стабильной водн. дисперсии полистирола (40% твердого в-ва) прибавляют 25 *г* дистил. воды. Дисперсию наносят на бумажный картон. Твердые частицы стабильной водн. дисперсии полистирола имеют в среднем диам. < 1 μ. Картон сушат в сушильной камере при 65°, а затем покрывают слоем р-ра диазосоединения и получают контрастный диазотипный светокопировальный материал. Предлагаемым способом получают, согласно патенту, материалы с повышенными светочувствительностью и контрастом. К. Мархилевич

64642 П. Способ получения цветного изображения цветным проявлением. Валь, Мерш, Пюшель (Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern durch Farbentwicklung. Wahl Ottmar, Mersch Rudolf, Püschel Walter) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 955026, 27.12.56

Для получения цветного изображения цветным проявлением применяют компоненты обычного строения напр., производные пиразолона(5), цианацетофенона, бензоилацетанилида и α-нафтола, а в качестве проявляющего в-ва рекомендуются производные 1(*п*-аминофенил)-3-аминопиразолина, содержащие различные заместители в фенильном ядре — алкил, арил, аралкил, ацил, алкокси-, карбокси-, окси-, сульфогруппу или атом галоида. Эти проявляющие в-ва по эффективности соответствуют обычному диалкил-*п*-фенилендиаминовому проявителю; максим. поглощение красителей из них значительно сдвинуто в длинноволновую область; при проявлении 1-(*п*-аминофенил)-3-аминопиразолином краситель из 3,5-дикарбоксианилида *п*-стеароиламинобензоилуксусной к-ты имеет максимум поглощения 520 *мμ* (вместо 430 *мμ* для 4-аминоэтилоксиэтиланилина), из 1-(*п*-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолона 630 мμ (вместо 530 *мμ*); из 1-(*п*-сульфофенил)-3-(*п*-стеароиламинобензоиламино)пиразолона 590 *мμ* (вместо 530 *мμ*); из октадециламида 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной к-ты 750 *мμ* (вместо 690 *мμ*). Приведено 7 примеров состава проявляющих р-ров. И. Соловьева

64643 П. Способ получения цветных изображений посредством цветного проявления. Валь, Пюшель (Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern durch chromogene Entwicklung. Wahl Ottmar, Püschel Walter) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 954311, 13.12.56

Способ получения цветных изображений цветным проявлением с применением компонент, образующих хинониминовые или азометиновые красители, отличается тем, что применяют смеси: 1) производных *п*-фенилендиамина общей ф-лы: $(R')(R'')NC_6H_3(NH_2\text{-}n)(X\text{-}м)$ (R' — оксиалкил или алкил, R'' — алкил не менее чем с 4 атомами С, предпочтительно от 4 до 7, X — CH_3) ; 2) в-в общей ф-лы: $(R')(R'')NC_6H_3(NH_2\text{-}n)(Y\text{-}м)$ (R'-алкильный остаток с числом атомов С от 1 до 3; R'' — оксиалкильный остаток, а Y—H или CH_3). При употреблении смеси указанных в-в достигается повышение светочувствительности (С). Пример. Применяют проявитель состава: 4-амино-N-этил-N-оксиэтиланилин 4 *г*, 4-амино-N-бутил-N-оксиэтил-*м*-толуидин 0,8 *г*, K_2CO_3 65 *г*, Na_2SO_3 2,5 *г*, KBr 1,8 *г*, вода до 1 *л*. Экспонированная цветная негативная пленка проявлялась до γ 0,7, причем относительная С была равна 2,5. За 1 принималась С пленки, полученная с проявителем состава: 4-амино-N-этил-N-оксиэтиланилин 4,5 *г*, K_2CO_3 65 *г*, $NaSO_3$ 2,5 *г*, KBr 1,8 *г*, вода до 1 *л*. К. Мархилевич

64644 П. Цветные компоненты для цветной фотографии. Хаддок, Моррис (Colour couplers for use in colour photography. Haddock N. H., Morris C.) [Imperial Chemical Industries. Ltd]. Англ. пат. 737700, 28.09.55

Описаны компоненты (К) цветного проявления ф-лы $H_2CCON(X)N{=}CNHC({=}NR^3)N(R^1)R^2$ (X — арил, который может содержать заместители; R^1, R^2 и R^3—H, замещ. или незамещ. алкил или арил), которые можно вводить в проявляющий р-р, в фотографич. слой или в несветочувствительный слой, прилегающий к эмульсионному слою или отделенный от него водопроницаемым кол. слоем. К получают обработкой в-в ф-лы $H_2CCON(X)N{=}CNHC({=}NR^3)SY$ (Y — алкил) аммиаком, первичным или вторичным амином. Примеры: 1-фенил- 3-[N-фенил- N'-бензилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5) и 1-фенил-3-[N-фенил-N'-октадецилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-фенил-N'-циклогексилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-фенил-N',N'-диэтилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-этил-N'-бензилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил- 3-[N- *п*-ацетаминофенил- N'-бензилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-*п*-хлорфенил-*N'*-*п*-этоксифенилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-фенилгуанидино-(N')]-пиразолон (5), 1-фенил-3-[N-октадецил- N'- *п*-хлорфенилгуанидино- (N'')]-пиразолон (5) и 1-фенил-3-[N-фенил-N'-октадецилгуанидино-(N'')]-пиразолон (5). I синтезируют нагреванием 1-фенил- 3- (S-метил- N-фенилизотиокарбамидоамино)-пиразолона (5) (II) с бензиламином. II получают из 1-фенил-3-аминопиразолона (5) и фенилизотиоцианата в пиридине с последующей обработкой диметилсульфатом в щел. р-ре. И. Соловьева

64645 П. Способ изготовления многослойных материалов для цветной фотографии. Брункен, Бах, Петшок, Шлоккерман, Це (Verfahren zur Herstellung von photographischem mehrschichtigem Material fur Farbbilder. Brunken Johannes, Bach Günther, Pietrzok Hubertus, Schlockermann Walter, Zeh Walter). Пат. ГДР 11957, 13.08.56

Для получения недиффундирующих компонент (К) цветного проявления (ЦП), содержащих группу —COOCH(R'')—R'—SO_3M (R' — углеводородный остаток с числом атомов С ⩾2, которые могут быть замещены; R'' — H или алкил, М — катион) производные (А) α-нафтола, пиразолона, цианацетофенона, ацилуксусных к-т, содержащие COOM-группу, вводят в р-цию с сультоном: ACOOM + OCH_2—R'—SO_2 → $ACOOCH_2$—R—SO_3M. Пример. 0,02 моля К-соли *п*-карбоксианилида стеароилуксусной к-ты, 0,02 моля 1,4-бутансультона (I) и 15 *мл* ацетофенона (II) нагревают 10 мин. при 120° и продукт промывают ацетоном. При ЦП диэтил-*п*-фенилендиамином образует краситель с максим. поглощением 440 *мμ*. Аналогично получают производные 3,5-дикарбоксианилида, 3-карбокси-4-(3'-карбоксифенокси)-анилида, 3-карбокси-6-(3',5'-дикарбоксифенокси)-аналида (без р-рителя, в виде однозамещ. триэтиламиновой соли), 3-карбокси-4-(3',5'-дикарбоксифенокси)-анилида (в среде диметилформамида) стеароилуксусной к-ты. Продукт взаимодействия 4-цианацетил-β,β-карбоксиоктадецил-пропиониланилина и I образует краситель с максим. поглощением 505 *мμ*. 1-*п*-карбоксифенил-3-гептадецилпиразолон с 1,3-пропансультоном (III) (в среде ацетофенона при 95°), 1-(3'-карбокси-4'-хлорфенил)-гептадецилпиразолон с I (в среде II при 100°), 1-(3',5'-дикарбоксифенил)-3-гептадецилпиразолон с I (в среде тетралина, при 100°) и с III (в среде 1,3-диметоксибензола при 120°), 1-(3',5-дикарбоксифенил)-3-*п*-стеароиламинофенилпиразолон с I (в среде II, при 110°), 1-(3',5'-дикарбоксифенил)-3-ундецилпиразолон с I (в среде II, при 110°), 3',5'-дикарбоксифенилоктадециламид 1,2-оксинафтойной к-ты с I (при 120°) образуют К, которые при ЦП дают красители с максим. поглощением 525, 530, 520, 525, 520 и 650 *мμ* соответственно. Предложенные К хорошо растворимы, что позволяет применять их в более конц. р-рах и при меньшем pH эмульсии. И. Соловьева

64646 П. Фильтровые слои, поглощающие УФ-лучи, в светочувствительных материалах для черно-белой и цветной фотографии. Вильманс, Шнейдер, Фрёлих (Ultraviolett absorbierende Filterschichten auf lichtempfindlichen photographischen Schichten für Schwarzweiß- und Farbenphotographie. Wilmanns Gustav, Schneider Wilhelm, Fröhlich Alfred) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 950890, 18.10.56

Особенно удовлетворительные фильтровые слои для поглощения УФ-лучей, отвечающие другим требованиям, получаются, если к образующему фильтровый слой коллоиду (желатине, трагаиту, гуммиарабику) прибавляют в-ва, поглощающие УФ-лучи и недиффундирующие в коллоиде вследствие наличия замещающей группы не менее чем с 5 атомами С, но растворимые в воде в результате введения других замещающих групп. Эти в-ва представляют собой хим. соединения, молекулы которых состоят из части, поглощающей УФ-лучи, напр. оксиантраценкарбоновой к-ты, и остатка с углеродной цепью не меньше чем из 5 атомов С. К этому типу в-в относится, напр., аминохризенсульфокислота, у которой аминогруппа замещена хлоридом стеариновой к-ты или цетилйодидом. К. Мархилевич

64647 П. Способ обработки фотографического материала с фильтровым слоем из коллоидного серебра при получении серебряной фонограммы. Ловик (Procédé de traitement d'un produit photographique à couche filtre d'argent colloidal et trace acoustique argentique. Lovick Robert Clyde) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1109431, 27.01.56

Пленки после цветного проявления и промывания обрабатывают в течение 15 сек. на участке фонограммы или, предпочтительно, по всей ширине,

фиксажем, содержащим 60—100 *г* тиосульфата аммония и 100 *г* метилового спирта в 1 *л* р-ра (можно пользоваться также тиосульфатом натрия). Затем обрабатывают в отбеливающем р-ре, причем отбеливается все серебро фильтрового слоя, а серебро фонограммы, как грубодисперсное, не подвергается воздействию. Оптим. продолжительность обработки зависит от ряда условий и ее определяют экспериментально. Состав отбеливающего р-ра: гексаметафосфата Na 0,6 *г*, феррицианида K 139 *г*, KBr 15 *г*, NaCl 20 *г*, воды до 1 *л*. После отбеливания тщательно промывают и обрабатывают 10 сек. в фиксаже указанного состава. Следующие операции — полное отбеливание серебра р-ром указанного состава, а затем проявление пленки лишь на участке фонограммы проявителем: А. сульфита Na безводн. 80 *г*, гидрохинона 100 *г*, этилового спирта 95%-ного 130 *мл*, воды до 1 *л*; Б. тиосульфата (или гидросульфита) Na 60 *г*, этилендиамина (0,1 н.) 40 *мл*, іодистого калия 10 *г*, воды до 500 *мл* (3 ч. А+ + 1 ч. Б). После проявления и промывания пленку фиксируют в обычном фиксаже. К. Мархилевич

64648 П. Способ изготовления фотографических ослабителей и отбеливающе-фиксирующих растворов. Хейльман (Verfahren zur Herstelung photographischer Abschwächer und Bleichfixierbäder. Heilmann Max) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 954475, 20.12.56

Ослабители и отбеливающе-фиксирующие р-ры (ОФР) содержат совместно с фиксирующим в-вом комплексную соль (I) 3-валентного Co и органич. к-ты строения HOOC—R[1]—X—R[2]—COOH или (COOH—R[4])$_2$-Y—R[5]—Y(R[4]—COOH)$_2$, где X — C, O, S или NR[3]; R[1], R[2], R[3] — углеводородные остатки, которые могут содержать заместители; R[3] может быть также H; Y—N; R[4] и R[5] — 2-валентные углеводородные остатки, которые могут содержать заместители. Патентуемые ОФР очень стабильны. I образуется при составлении ОФР введением в р-р соли 2-валентного Co, комплексообразователя и подходящего окислителя. Пример. К 200 *мл* воды добавляют последовательно 2,91 *г* $Co(NO_3)_2$ кристаллич., 2,92 *г* этилендиаминтетрауксусной к-ты, 2,12 *г* соды безводн. и при нагревании окисляют 1 *мл* H_2O_2. После охлаждения к р-ру добавляют 20 *г* $Na_2S_2O_3$ кристаллич. и 4 *г* Na_2SO_3. Получающийся ОФР при pH ~7 за 5—8 мин. отбеливает и растворяет все серебро, образующееся при проявлении трехслойной пленки. С. Бонгард

64649 П. Фотографические репродукционные процессы (Photographic reproduction processes) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 724150, 16.02.55

Позитивные изображения получают переносом с серебряного негатива, окрашенного водорастворимыми красителями, отбеливающимися при взаимодействии с металлич. Ag в присутствии спец. отбеливающих средств, напр. кислого р-ра тиомочевины. В качестве ускорителей отбеливания рекомендованы антрахинон-2-сульфокислота или 2,3-диметилхиноксалин. Красители, предпочтительно диффундирующие азокрасители, напр. хлоразол прочно-розовый BK, нафтоловый черный, прямой небесно-голубой, кислотный коричневый или хлоразол черный, могут быть введены в эмульсию, в проявления, в спец. окрашивающий р-р после проявителя или в отбеливающий р-р. Перенос производят на бумагу или желатиновый слой на бумажной подложке. Для улучшения переноса бумагу рекомендуется смачивать р-рами щелочи или тиосульфата. Процесс может быть повторен несколько раз, пока Ag негативного изображения не потеряет способности отбеливать краситель. Н. Спасокукоцкий

См. также: Цветные компоненты для цветной фотографии 63492. Проявление 63155, 63156.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

64650. Данные о некоторых эфирных маслах, получаемых из растений, произрастающих в Аргентине. Монтес, Браун, Пантолини, Дабат (Datos referentes a algunos aceites esenciales de origen nacional. Montes Adolfo L., Braun Jose, Pantolini Juan C., Labat Jorge), An Direcc. nac. quim., 1955, 8, № 15, 15—19 (исп.)

Изучены физ.-хим. свойства (в том числе УФ-спектры) эфирных масел (М), получаемых из различных видов растений (Р), а также из ряда Р, ввезенных из-за границы и культивируемых в Аргентине. Все исследованные М получают перегонкой с водяным паром Р, в основном предварительно высушенных на воздухе. Приведены данные о происхождении Р и выходы М из них, а также свойства М. В некоторых случаях изучен состав М. Масло из *Ocimum kilimandscharicum* Guerke содержит 65—80% камфары и может служить источником для ее получения. М, получаемые из Horco molle и alpa-matò, характерны высоким содержанием цинеола. М из *Myrcengenia exsucca* содержит спирт. компоненты, из *Anthemis* Sp.— карбонильные компоненты, до сих пор не упомянутые в спец. литературе. Установлено, что М, получаемые из Р, культивируемых в Кастеларе (провинция Буэнос-Айрес), отличаются высоким содержанием карбонильных компонентов. И. Гонсалес

64651. Эфирное масло из испанской лаванды. Протцен (Lavendelspiköl Spanisch. Protzen Klaus-Dieter), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 12, 698—699 (нем.)

Описаны условия произрастания испанской лаванды и получения из нее эфирного масла. С. Корэ

64652. Об эфирном масле порезника. Николаев А. Г., Ковалева Э. А., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1956, 23, 77—84

Исследованы состав эфирного масла (М) порезника флоры Кавказа (*Libanotis transcaucasca* Sohischk.) и динамика маслообразовательного процесса в период вегетации в Молдавии, в 1954 г. Содержание М определено отгонкой с водяным паром из медных кубиков при навеске 1,5—2,0 *кг*. В период бутонизации выход М 0,13%, $n^{20}D$ 1,4889; в период цветения выход М 0,38%, $n^{20}D$ 1,4789. Во время молочной зрелости семян выход М 1,40%, $n^{20}D$ 1,4775, d_{20}^{20} 0,9221, $[\alpha]D$ +12,15°, эфирное число (ЭЧ) 52,0; содержание спиртов: свободных 6,4%; связанных 14,30%. В период полной зрелости семян выход М 1,13%, $n^{20}D$ 1,4810, d_{20}^{20} 0,9265, $[\alpha]D$ 12,65°, ЭЧ 80,14; содержание спиртов: свободных 3,03%, связанных 22,04%. Состав М исследован на образце, полученном из не совсем зрелых семян урожая 1954 г. М, отогнанное с водяным паром из хорошо размолотых семян при давл. 2,5—3 *атм*, представляло собой легко подвижную золотистого цвета жидкость с приятным запахом и горьким щиплющим вкусом, $n^{20}D$ 1,4791, d_{20}^{20} 0,8807, $[\alpha]D$ +12,95°, кислотное число 7,2, ЭЧ 67,49, ЭЧ после ацетилирования 83,49; содержание связанных спиртов (на $C_{10}H_{18}O$) 18,6%, свободных первичных спиртов 4,4% (фталатный метод), содержание карбонильных соединений 7,17%. Найдено, что М содержит ~ 50% терпеновых углеводородов (в основном β-фелландрен), 23,7% сложных эфиров гераниола, 25% гераниола в связанном и свободном состоянии, 7% альдегидов, природа которых не установлена. Состав М меняется в течение вегетационного периода, к концу которого содержание сложных эфиров увеличивается до 28%, а свободных спиртов

уменьшается до 3,03%. По эфиромасличности и содержанию гераниола изученная форма порезника уступает другим источникам гераниола. Изученные в настоящее время формы кавказского порезника относятся, по-видимому, к двум разным видам.
Н. Любошиц

64653. **Фракционирование эфирных масел. Романе** (Fractionnement des huiles essentielle. Romanet René), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 130, 95—99 (франц.)
Обзор методов перегонки эфирных масел, условия и принципы ректификации и соображения по поводу эффективности применяемых колонок.
Е. Смольянинова

64654. **Механизация процесса ферментации цветов и лепестков розы. Сокольников Н. П.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 38—39
Испытан аппарат для ферментации розы солевым рассолом или водой. Аппарат, снабженный двумя механич. мешалками пропеллерного типа и соединенный с насосом, подающим ферментированную смесь в перегонный аппарат, позволяет быстро приготовить солевой р-р, хорошо перемешать ферментирующуюся смесь и сокращает кол-во обслуживающего персонала.
Г. Молдованская

64655. **О возможности применения капельного метода для обнаружения ментофурана. Гурвич Н. Л.** В сб.: Краткий отчет о науч.-исслед. работе Всес. н.-и. ин-та маслич. и эфиромасличн. культур ВАСХНИЛ за 1955 г. Краснодар, 1956, 99—102
Для обнаружения в мятном масле ментофурана (I) применен капельно-люминесцентный анализ. Установлено, что к I относится красная люминесценция. В масле из соцветий содержится больше I, чем в масле из листьев. Показана динамика накопления I в различной стадии развития соцветий. С. Корэ

64656. **Предварительные исследования стойкости альдегидов при хранении. Пост, Лок** (A preliminary investigation of the storage stability of aldehydes. Post Alex, Locke Katherine L.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 6, 22—26 (англ.)
На основании определения процентного содержания альдегидов методом оксимирования определялась стойкость альдегидов C_9 и C_{11} в зависимости от способа укупорки, т-ры, разбавителей и антиоксидантов. Альдегиды лучше сохраняются при укупорке стеклянными пробками, чем запарафинированными корковыми. Добавление антиоксидантов: бутилоксианизола и бутилокситолуола (0,1 вес.%) не оказывает заметного влияния на стойкость. Хорошо сохраняются альдегиды, разбавленные цитронеллолом и гераниолом.
Н. Когогривова

64657. **Растворимость душистых веществ в водной среде. Альқье** (The solubilisation of odorous products in aqueous media. Alquier René), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 1, 80—84; Inds parfum., 1956, 11, № 11, 435—440 (франц.)
Обзор работ (до 1956 г.) и теория использования поверхностноактивных в-в для повышения растворимости эфирных масел и парфюмерных продуктов в воде. Возможности применения этого метода в произ-ве косметич. средств, эликсиров, зубных паст, жидких мыл и пр. Представлены кривые растворимости линалилацетата и бергамотного масла в воде, 40%-ном и 80%-ном спирте в присутствии триэтаноламинлаурилсульфата и в воде в присутствии полиоксиэтиленсорбитана (твин 20), триэтаноламинлаурилсульфата, полиоксиэтиленгликольалкилфенола. Библ. 21 назв.
К. Киселева

64658. **О запахе сложных эфиров. Бассири** («Duft». Abhandlung über Ester. Bassiri T.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 11, 594—595 (нем.)
Обсуждается вопрос о зависимости запаха эфиров от свойств применяемых для их получения к-т и спиртов. Эфиры различных спиртов и одной и той же к-ты обладают родственным запахом. На запах образующегося эфира оказывает влияние радикал (кислотный или спиртовый), имеющий бо́льшее число атомов углерода. Эфиры, образующиеся из высокомолекулярных спиртов и к-т, обладают запахом как данного спирта, так и к-ты. К-ты и спирты без запаха в основном образуют эфиры также без запаха. С. Корэ

64659. **Свойства отдушек для специального применения. Бергвейн** (Parfümöle mit besonderen Gebrauchseigenschaften. Bergwein Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 20, 576 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Даны краткие сведения об отдушках, пригодных для использования в технике. Такие отдушки растворимы в водн. спирте, продуктах не спиртового характера, минер. к-тах, концентратах, содержащих жиры (жидкие мыла и некоторые активномоющие средства). Они должны быть устойчивы к окислителям, свету, теплу и др. Указано некоторое применение этих отдушек. С. Корэ

64660. **Новый завод фирмы «Cadum — Palmolive».—** (Sous le triple signe de l'automaticité, l'harmonie, l'efficacité. La nouvelle usine Cadum — Palmolive.—), Emballages, 1956, 26, № 163, 4—8 (франц.)
Описан новый, один из самых современных в Европе з-д фирмы «Cadum — Palmolive», производящий косметич. продукты и детергенты. Высокая степень механизации, автоматизации всех процессов обеспечивает большую производительность и экономичность произв-ва, а также хорошее качество продукции.
В. Красева

64661. **Применение изопропиловых эфиров миристиновой и пальмитиновой кислот в косметике. Новак** (Die Verwendung von Isopropylmyristat und Isopropylpalmitat in der Kosmetik. Nowak Gustav A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 1, 9—11 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Изопропиловые эфиры миристиновой и пальмитиновой к-т являются хорошим сырьем для косметич. проз-ва, так как они прозрачны, не имеют запаха, хорошо впитываются кожей, обладают стабилизирующими и смягчающими свойствами, снижают вязкость минер. и растительных масел, придают кремам эластичность и хорошо растворяются в спирте и других р-рителях. Приводится ряд рецептур кремов, средств для волос, губных помад, шампуней и т. д. с применением этих эфиров. Е. Кабошина

64662. **Основные химические вещества в косметике. Мачолль** (Chemisch-kosmetische Grundstoffe. Matscholl Gert), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 2, 36, 38 (нем.)
Отмечается, что продажные стандартные косметич. продукты должны характеризоваться следующими данными: хим. тип, состав, содержание примесей и р-рителя, возможные загрязнения, тип эмульгатора, цвет, запах, внешний вид, хим. и физ. константы, переносимость кожей, отношение к другим косметич. в-вам, р-рителям, эфирным маслам и душистым в-вам, преимущества в сравнении с другими продуктами.
А. Войцеховская

64663. **Роль цвета в косметике. Пауэрс** (The role of color in cosmetics. Powers D. H.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 6, 541—552 (англ.)
Рассмотрены красители, применяемые в косметике.
И. Вольфензон

64664. Стеаратные кремы в косметике.— (Vanishing-creme in der Kosmetik.—), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 4, 191—192 (нем.)

Приводятся рецептуры стеаратных кремов (СК). В противоположность карбонату и гидроокиси натрия гидроокись калия придает СК блеск. Для придания устойчивости СК, содержащих триэтаноламин, в их состав вводят буру. Против высыхания СК добавляют глицерин, пропиленгликоль или сорбит. В качестве эмульгаторов рекомендуют цетиловый спирт, спермацет, ланолин, моностеарат глицерина, моноолеат сорбита, монолаурат пропиленгликоля. Для получения устойчивых СК нельзя пользоваться жесткой водой, следует вводить отдушки определенной конц-ии и при определенной т-ре. А. Войцеховская

64665. Увлажнители в стеаратных кремах.— (Humidifianter i vanishing creams.—), Kemikaliefacket, 1956, 15, № 12, 336, 338, 340, 342, 344 (шведск.)
См. РЖХим, 1957, 24679

64666. Новое о цинковых лосьонах. Эскаби, ДеКей (New developments in calamine lotion. Escabi Rodolfo S., DeKay H. George), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1956, 17, № 1, 30—33, 47—49 (англ.)

Изучено влияние различных электролитов, суспендирующих агентов и pH на стабильность лосьонов. Лучшие результаты получены при добавлении 3% $COOH(CHOH)_2COOK$, 1% Na_2HPO_4 (без известковой воды, с суспендирующим агентом Veegum) и 1% NH_4Cl. pH не оказывает влияния на стабильность лосьонов. Г. Молдованская

64667. Механизм и норма термического действия окиси цинка на кожу. Клейне-Натроп (Mechanismus und Norm der thermischen Wirkung von Zynkoxyd auf der Haut. Kleine-Natrop H. E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 4, 243—245 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Окись цинка вследствие хорошей теплопроводности и большой поверхности при нанесении на кожу вызывает некоторый охлаждающий эффект. При т-ре непокрытой кожи 30,5±2,35°, применение ZnO понижает т-ру кожи до 29,5 ± 1,45°. А. Травин

64668. Количественное определение пигмента в волосах человека. Леа (Détermination de la quantité de pigment présens dans le cheveu humain. Léa A. J.), Parfums, cosmét. savons, 1957, № 133, 21—22 (франц.)

64669. Радиоактивные изотопы для испытания основных элементов и растворителей в косметических препаратах. Зисс (Radioaktive Isotopen zur Prüfung von Grundstcffen und Lösungsmitteln in Körperpflegemitteln. Siess M.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 12, 669—671 (нем.)

Показано, что при помощи соединений с мечеными атомами (C^{14}, S^{35}, Na^{24}), входящих в состав косметич. препаратов (кремов и мазей), можно выяснить как быстро и глубоко проникают различные в-ва в слой кожи, волос, ногтей и т. д. И. Милованова

64670. Использование радиоактивных индикаторов при изучении абсорбции волосами. Уайт, Андервуд (The use of radiotracers to study absorption by hair. White Howard J., Underwood Donald L.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 2, 198—204 (англ.)

Абсорбция на поверхности волос может быть изучена при использовании радиоактивного индикатора. Этот метод исследования более точен и легче осуществим, чем ряд других хим. методов. Приводится описание методики исследования, которая представляет интерес для косметич. и текстильной пром-сти. Т. Волкова

64671. Технология косметического производства. Часть I. Загрузка и смешение. Часть II. Просеивание, процеживание, измельчение и фильтрация. Часть III. Эмульгирование, нагревание и охлаждение, очистка воды и контрольные приборы. Кемпсон-Джонсон (Cosmetic engineering. Part I. Handling und mixing. Part II. Sieving, straining, milling and filtration. Part III. Emulsification, refrigeration, heating, water treatment, instrumentation. Kempson-Jones G.), Manufact. Chemist, 1956, 27, № 6, 213—217; № 7, 266—270, 272; № 8, 310—313, 318 (англ.)

Кратко описаны технологич. процессы и аппаратура для указанных операций в произ-ве косметич. изделий. И. Вольфензон

См. также: Успехи химии душистых в-в 63607. Би- и полициклические азулены 63440. Р-ция β-пинена 63610. Пространственно-избирательное восстановление кетонов ряда камфоры алюмогидрида Li 63611

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

64672. Исследование пластоэластических свойств высокополимеров. V. Влияние вулканизации и наполнения на динамические свойства синтетического каучука вблизи температуры перехода. Нохара (高分子物質の粘彈性に關する研究・第5報・合成ゴムの轉移溫度附近の動力學的性質に及ぼす加硫,充塡劑の影響・野原繁三), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, 12, № 118, 47—54 (японск.)

Изучалась зависимость модуля и механич. потерь от т-ры вблизи т-ры фазового перехода второго рода (в области от —20, —40 до 110°) для резин из СК (сополимер акрилнитрила и бутадиена в отношении 35 : 65) с различным содержанием S (3—50 вес. ч. на 100 вес. ч. СК) и наполнителя (сажи и фенольной смолы). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 62009. Ю. Ермаков

64673. Испытание натурального латекса на изменение вязкости при введении окиси цинка. Досон (A zinc oxide viscosity test for Hevea latex. Dawson H. G.), Rubber World, 1956, 135, № 2, 239—244 (англ.)

Определение увеличения вязкости (УВ) при введении ZnO является простым, быстрым и чувствительным методом оценки устойчивости латекса (Л) к действию ZnO. Устойчивость Л к действию ZnO обратно пропорциональна УВ. В сосуде вискозиметра Брукфильда энергично размешивают Л, разбавленный до 57%, и р-р олеата К (1 вес. ч.). Прибавляют 0,5 вес. ч. $(NH_4)_2SO_4$ (10%-ный р-р), 5 вес. ч. ZnO (40%-ная дисперсия) и перемешивают 1 мин. Вязкость определяют через 5 мин. после прибавления ZnO при 60 об/мин. ротора. Вязкость Л, стабилизованного пентахлорфенолятом Na (I), определяют через 60 мин. При увеличении конц-ии Л от 50% до 57% УВ сначала медленно, а затем быстро возрастает. Зависимость УВ от конц-ии NH_3 имеет максимум при 0,5% (pH 9,4). УВ свежего Л от содержания мыл не зависит. У «старого» Л зависимость УВ содержания мыл проходит через максимум при 0,5—1 вес. ч. олеата К. Сенсибилизаторы, напр. $(NH_4)_2SO_4$, не влияют на УВ, вследствие чего ими пользуются для ускорения испытания (0,5 вес. ч.). При введении ⩽3 вес. ч ZnO УВ не изменяется. У Л, стабилизованного NH_3, после 6 месяцев хранения при 24° УВ растет и падает устойчи-

вость. Это объясняется медленной деструкцией в-в серума с образованием солей NH_4, что ведет к их переходу в р-р. При низкой т-ре (4,5°), снижении конц-ии сухого остатка в серуме или применении I в качестве стабилизатора этот процесс подавляется, и возрастание УВ и падение устойчивости не имеет места даже через несколько лет хранения. При получении латексной губки (агент желатинирования Na_2SiF_6) оптимальное УВ равно 500—700 *спуаз*. При большем УВ чувствительность Л к ZnO повышена, а при меньшей — Л слишком устойчив и требует введения астабилизаторов. И. Шмурак

64674. Реакция молекулярного кислорода с каучуком. Бевилаккуа (The reaction of molecular oxygen with rubber. Bevilacqua E. M.), Rubber Age, 1956, 80, № 2, 271—277 (англ.)

Обзор работ по выяснению механизма действия O_2 на молекулы НК и трехмерные структуры вулканизатов вместе с критич. замечаниями и выводами автора. Приводится обобщенный механизм окисления через атом Н группы CH_2 в α-положении с последующим взаимодействием с двойной связью. При действии на вулканизаты в точках, удаленных от поперечных связей, механизм действия не отличается от такового для сырого каучука, в точках, близких к поперечным связям, окисление идет под влиянием атомов, образующих поперечную связь, по неизвестному механизму. Предполагается, что окисляется углеводород, а не поперечная связь. Библ. 31 назв. В. Кулезнев

64675. Неопрен и хайпалон. Ле-Фолль (Le néoprène et l'hypalon. Le Foll J.), France-inds, 1957, 4, № 20, 21—23, 25 (франц.)

Обзор получения, свойств и применения хайпалона. Р. Беркович

64676. GR-S, неопрен и хайпалон, их основные характеристики. Ле-Фолль (Le GR-S, le néoprène et l'hypalon. Leurs caractéristiques générales. Le Foll Jacques), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, 7, № 73, 34—39 (франц.)

Обзорная статья. Р. Б.

64677. Исследование механизма пластикации каучука. VII. Реакция перекиси 3,5-дибромбензоила с раствором натурального каучука. Кирияма. VIII. О снижении вязкости и изменении структурной вязкости раствора каучука при облучении ультразвуковыми колебаниями. Мива, Аотани, Имото (ゴムの素練りの機構に關する研究・第 7 報・天然ゴム溶液と 3,5-ジブロム過酸化ベンゾイルの反應・桐山茂・第 8報・ゴム溶液の超音波による粘度低下および構造粘度の變化について・三輪照雄,青谷浩史,井本稔), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 501—503; № 10, 756—758 (японск.)

VII см. РЖХим, 1957, 61959.

VIII. При облучении толуольного р-ра НК ультразвуковыми колебаниями (450 *кц/сек*, 20 *в/см²*) происходит уменьшение его вязкости вследствие разрушения сольватных оболочек и снижения динамич. эффекта. В р-рах СК (полиизопрен и неопрен) вязкость уменьшается незначительно. Цой Чан-дю

64678. Свойства каучуков, модифицированных полисиликонами. Фринер (Properties of silicone modified rubbers. Phreaner Ellis H.), Rubber Age, 1956, 80, № 2, 255—269 (англ.)

Обзор работ, проводившихся при консультации автора, по модификации жидкими полисилоксанами (Linde Modifier) (I) резиновых смесей с сажей или SiO_2 из бутадиенстирольного, бутадиеннитрильного, полихлоропренового каучуков, и сополимера эфира акриловой к-ты и галоидсодержащего производного. I ориентируется связями —Si—O— к частичке наполнителя, связываясь с ней не только межмолекулярными силами, но и химически, так как после взаимодействия с наполнителем I не вымывается р-рителями, в которых раньше растворялся. Углеводородные радикалы, обращенные наружу от частички, образуют гидрофобную поверхность, благодаря чему при введении I обеспечивается лучшее диспергирование ингредиентов, снижается затрата энергии при смешении и получается хорошо обрабатываемая смесь. I повышают сопротивление раздиру, разрыву, истиранию, старению вулканизатов (особенно из нитрильного каучука), действию масел, к-т, придают улучшенное эластич. восстановление, не замедляют вулканизацию и уменьшают опасность перевулканизации. I также снижают модули, жесткость, остаточные деформации и водопоглощение (вулканизаты нитрильного каучука с SiO_2 и I имеют такое же водопоглощение как сажевые вулканизаты GR-S, сохраняя малую смачиваемость водой) I обеспечивают хорошие низкотемпературные и электроизоляционные свойства вулканизатов, и не снижают сопротивление разрыву при больших дозировках. Совместная коагуляция дисперсии наполнителя, I и латекса обеспечивает высокую степень усиления. Библ. 10 назв. В. Кулезнев

64679. Серная вулканизация винилзамещенных полисилоксанов. Полмантир, Кох (Sulfur vulcanization of vinylsubstituted polysiloxanes. Polmanteer Keith E., Koch Robert J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 49—54 (англ.)

Сополимеры диметилсилоксана с метилвинилсилоксаном способны вулканизоваться элементарной S с различными ускорителями. При вулканизации смесей с S и продуктом р-ции диэтиламина с CH_2O наблюдается оптимум по сопротивлению, разрыву и относительному удлинению. Ширина плато вулканизации уменьшается с увеличением содержания винильных групп в сополимере. Резины в оптимуме содержат 100—300 мономерных звеньев между поперечными связями, считая, что на поперечную связь приходится две винильные группы. Дитиокарбаматы 1-валентных металлов ускоряют вулканизацию, причем их активность снижается в ряду: Zn—Pb—Cu. ZnO и PbO замедляют вулканизацию в смесях с дифенилгуанидином сильно, а в смесях с каптаксом — незначительно. MgO и CaO являются слабыми активаторами. Стеариновая или бензойная к-ты замедляют вулканизацию. Смеси с печными сажами вулканизуются быстрее, а с канальными — медленнее, чем с белой сажей. Дитиокарбаматы Se или Te или тиурам вулканизуют сополимеры без S. ZnO, стеариновая или бензойная к-ты ингибируют, а MgO, CaO, органич. основания активируют бессерную вулканизацию. При вулканизации смесей с 30 *г* белой сажи температурные коэф. вулканизации и значения энергии активации равны соответственно: с S и MgO 2,54; 31,5; с S и тиурамом 2,15; 26,4; с S и дифенилгуанидином 2,11; 25,1; с тиурамом, каптаксом и продуктом р-ции диэтиламина с CH_2O 1,85; 20,3. И. Туторский

64680. Эбонит. Папавуцкий (Ebonite. (Borracha dura). Papavutsky David), Rev. brasil. quim., 1956, 42, № 248, 93—102 (порт.)

Обзорная статья. Библ. 9 назв. Д. С.

64681. О механизме действия дезактиваторов. Ле-Бра, Данжар (Sur le mécanisme de l'effet désactiveur. Le Bras Jean, Danjard Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 4, 459—461 (франц.)

Механизм действия дезактиваторов (Д), в-в, сходных по структуре с некоторыми ускорителями, защищающих вулканизаты от старения, отличен от механизма действия антиоксидантов (C. r. 1943, 217, 297; Rev. Gén. Caout., 1944, 21, 3). Исследовалась релаксация резин с ускорителями меркаптобензотиазолом и дифенилгуанидином (I) при постоянном удлинении

(непрерывная) и при периодич. растягивании (прерывная). Дезактивирующее действие проявляется в образовании добавочных мостичных связей, частично компенсирующих разрушение 3-мерной сетки вулканизата при старении. При старении резины с I, содержащей Д, при 80° в течение 5 суток, связывается 50% свободной S, вместо 31% при старении такой же резины без Д. Д не защищает от старения резины, вулканизованные перекисями и не содержащие S.

Ю. Марголина

64682. Количественное определение противостарителей. Зейп (Quantitative Bestimmung von Alterungsschutzmitteln. Zijp J. W. H.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 1, WT14—WT16 (нем.)

Спиртовый экстракт сырой смеси или бензольный экстракт вулканизата разделяют путем хроматографии на ацетилированной бумаге. Отдельные зоны хроматограммы экстрагируют спиртом или бензолом, содержание противостарителей определяют колориметрически. При определении неозона D (I) применяют цветную р-цию I с диазотированной сульфаниловой к-той (II). К спиртовому экстракту I добавляют 5 *мл* 0,1%-ного р-ра II в 48%-ном спирте с добавкой равного объема 8 н. HCl, доводят объем р-ра до 25 *мл* и определяют поглощение при 5000 А. При определении дифенил-*п*-фенилендиамина (III) применяют цветную р-цию III с перекисью бензоила с образованием оранжевого дифенил-*п*-хинондиимина. К бензольному экстракту III добавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра перекиси бензоила в бензоле, доводят объем до 25 *мл* и определяют поглощение при 4500 А. Точность метода 2%. При старении вулканизатов из НК, содержащих I или III, при давлении O_2 20 *атм* и 70° или на воздухе при 70° наблюдается расход противостарителей, особенно резкий в начале старения.

И. Туторский

64683. Моделирование щелевого поперечного сечения каналов для истечения резиновой смеси. Барш К. Н., Майзель М. М., Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1956, сб. 7, 92—99

Изучали зависимость истечения резиновых смесей из СКБ из каналов различного сечения от давления. Исходя из допущения, что большая часть потока движется как твердый стержень с одинаковыми по сечению скоростями, а градиент скорости возникает лишь у периферич. части потока, показано, что градиент давления по длине канала равен произведению уд. силы трения на поверхности канала и обратной величины гидравлич. радиуса $r_г$ (отношение площади поперечного сечения к периметру канала). Опыт подтверждает, что скорость истечения непосредственно не зависит от формы канала, а определяется

При истечении резиновых смесей из различных каналов наблюдается пристенное скольжение.

М. Хромов

64684 П. Способ непрерывного получения каучука из латекса (Procédé de gélification du latex) [Société des caoutchoucs d'extrême-orient]. Франц. пат. 1115178, 20.04.56

Разбавленный и нагретый до ⩾30° натуральный латекс тщательно смешивают в двух баках с мешалками в течение 1 мин. с к-той в кол-ве, необходимом для коагуляции с доведением pH до 4,4. После смешения сгущенный латекс равномерно выливается в 2 ряда желобов. После окончания коагуляции (через 6—10 мин.) ленты коагулюма толщиной 2—7 *см* поступают в следующие 10 рядов желобов для охлаждения водой, затем на листовальные вальцы и в отмывочную ванну. Желоба имеют ширину 30—40 *см*, длину несколько десятков метров; ряды их расположены друг за другом по длине и создают вместе с ваннами, вальцами и отмывочной ванной установку непрерывного действия.

Ю. Марголина

64685 П. Способ концентрирования водных дисперсий каучука (Procédé pour la concentration de dispersions aqueuses de caoutchouc) [Revertex Ltd]. Франц. пат. 1115224, 20.04.56

Водную дисперсию, натуральный или синтетич. латекс подвергают замораживанию при —5—(—20)° с одновременным или последующим разделением при той же т-ре, посредством прессования, фильтрации или центрифугирования, на 2 фракции: жидкую, содержащую почти весь каучук, и твердую, в виде льда, практич. не содержащего каучука. Процесс можно проводить полностью в центрифуге с охлаждением. Пример: натуральный латекс, защищенный NH_3, конц-ией 33—36%, замораживают и разделяют на центрифуге при —15° — (—19°) на латекс с конц-ией 65—73% и ледяную фракцию, содержащую 0—2,8% каучука.

Ю. Марголина

64686 П. Получение изделий из синтетического латекса. Эккерт (Manufacture of articles from synthetic rubber latex. Eckert Charles F.) [United States Rubber Co.]. Пат. США, 2738342, 13.03.56

Для п вышения качества изделий, получаемых непосредственно из латекса (Л) бутадиенового сополимера, напр., со стиролом, содержащего частицы диам. 5—50 μ, при среднем диаметре частиц 0,05—0,5 μ Л подвергают отстаиванию с разбавлением или без него. Процесс ускоряют применением молочного сепаратора. В Л не вводят никаких химикалий. Изделия изготовляют из снятого Л, в котором должно быть по крайней мере на 25 вес. % меньше указанных крупных частиц.

И Шмурак

64687 П. Пленка из гидрохлорида каучука. Фернер (Rubber hydrochloride film. Ferner George W.) [Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2743482, 1.05.56

Растянутая пленка (I) из гидрохлорида каучука содержит пластификатор, эфироподобные в-ва и 3—5% диалкилового эфира (II), твердого при 20°, который увеличивает сопротивление I прохождению через нее паров воды. II диспергируется в I в избытке, выцветающем на ее поверхности, и затем растворяется в ней при растяжении. Пластификатор применяют для улучшения растяжения I. I, содержащая дидодециловый эфир (т. пл. 33°) или другие высшие эфиры, может быть использована для упаковки замороженных продуктов.

Л. Золотаревская

64688 П. Усовершенствование пластин из губчатой резины (Perfectionnements aux feuilles de caoutchouc mousse) [La Spirotechnique (Soc. An.)]. Франц. пат. 1111780, 05.03.56

Для получения пластины из губчатой резины, армированной внутренней растягивающейся во всех направлениях прокладкой из плетеных волокон или нитей, пластину разрезают, намазывают клеем вскрытые поверхности, на одну из них накладывают прокладку (предпочтительно трикотажную), на нее накладывают другую половину пластины покрытой клеем стороной и все вместе несильно спрессовывают для получения прочной связи.

М. Лурье

См. также: Латексы, совмещение с полиамидами 64812. Краски из латексов 64846. Графт-полимеры, получение 63733. Получение эластомеров 64794. Силиконы 64747, 64748, 64816. Полиуретаны, получение 64813. Фторкаучуки 64714, 64736, 64737. Применение в кабельной пром-сти бутилкаучука, силиконового каучука, тефлона, поливинилхлорида 64776, 64778—64780. Клеи: методы анализа 64712; клеи на основе эпоксидных смол 64773. Динамич. модуль и механич. потери в вулколане, наполненных резинах и др.

63716. Релаксация 63714, 63715. Защитные лаки на основе полисульфидных каучуков 64842. Покрытия на основе хлоркаучука 64845, 64858.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

64689. Пластмассы. Хёллер (Plastikstoffe. Höller H.) Österr. Apoth.-Ztg, 1956, 10, № 35—36, 533—538 (нем.)

Обзор. Приведена характеристика основных типов пластмасс и описано их применение для изготовления разных видов фармацевтич. тары, аптечного оборудования, медицинского инструментария и др. Л. Песин

64690. Химия и технология пластмасс. Ярсли, Гудчайлд (The chemistry and technology of plastics. Yarsley V. E., Goodchild A. G.), World Refrig., 1956, 7, № 4, 195—200 (англ.)

Популярно описаны основные процессы получения высокополимеров: полимеризации, поликонденсации, а также 2-фазного процесса: поликонденсации — полимеризации. Описаны свойства пластиков на основе поливинилхлорида, полиэтилена и полистирола, фенопластов и эпоксидных смол. Л. Песин

64691. Упрощенное объяснение свойств пластических материалов. Валт (Simplified explanation of the properties of plastics. Walt N. T. van der), Industr. Rev. Africa, 1956, 8, № 3, 72—74 (англ.)

64692. Прогресс в промышленности пластмасс. Пуч (Creciente desenvolvimiento de la industria de los plásticos. Puig Ignacio), Goma, 1956, 4, № 42, 8—11 (исп.)

Обзор пенопластов, эпоксидных смол, сотовых конструкций, полиэтиленовых пластмасс, поливинилхлоридных паст и др. Л. Песин

64693. Обзор производства и применения пластмасс в Польше. Часть I, II. Шнейдер (Przegląd krajowej produkcji tworzyw sztucznych oraz ich zastosowania. Część I, II). Schneider Edward), Przegl. mech., 1956, 15, № 10, 365—368; № 11, 412—415 (польск.)

I. Обзор ассортимента фенопластов и аминопластов, выпускаемого в настоящее время пром-стью пластмасс. Даны характеристики фенольных пресс-материалов, слоистых пластиков, смол, мочевинных и меламиновых пресс-материалов, мочевиноформальдегидных клеевых смол и крепителей, а также их применение. *II.* Приведены характеристики пластмасс на основе поливинилхлорида (жестких и гибких), выпускаемых в промышленном масштабе. Описаны свойства полистирола, полиметилметакрилата, полиамидов и применение пластмасс на их основе, промышленное произ-во которых запланировано в ближайшие годы. Кратко охарактеризованы пластмассы на основе эфиров целлюлозы, белковые пластики и кремнеорганич. полимеры. Л. Песин

64694. Трубы из пластических масс. Часть I, II. Фишер (Plastic tubing. Part I, II. Fischer L. J.), Heat. and Ventilat. Engr, 1956, 29, № 343, 343—350; № 344, 395—400 (англ.)

Приведены элементарные сведения о трубах из пластич. масс, их применение, свойства и способы соединения, хранение и транспорт. Е. Хургин

64695. Водопроводные трубы из пластмасс. Тидеман (Plastics in water pipes. Tiedeman Walter D.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 8, 166, 168, 173, 270, 272 (англ.)

Санитарно-гигиеническим исследованием 22 видов труб из пластмасс (на основе полиэтилена, полихлорвинилкаучуковых композиций, сополимеров винилхлорида с винилиденхлоридом, ацетобутирата целлюлозы и поливинилхлорида) показана пригодность пластмасс для транспортировки питьевой воды. Л. Песин

64696. Применение смол для приглушения микровибраций в аппаратуре для звукозаписи. Моллика (L'impiego delle resine per lo smorzamento delle microvibrazioni nei registratori sonori. Mollica S.), Materie plast., 1956, 22, № 4, 277—280 (итал.)

Описана конструкция приспособления для приглушения микровибраций, в которой применяются полистирол, целлулоид, меламиновый пластик и фенспласт. Л. Песин

64697. Применение пластмасс в качестве антикоррозионных материалов в целлюлозно-бумажной промышленности. Митрофанович (Masele plastice ca materiale anticorosive în industria de celuloză şi hîrtie. Mitrofanovici V.), Ind. lemn. celul. şi hîrt., 1956, 5, № 4, 169—174 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены водо- и химстойкость эпоксидных и фенольных смол, полиэтилена, полиизобутилена, жесткого поливинилхлорида, поливинилхлоридного пластиката, полиметилакрилата, фаолита, графитопласта (связующие — фенольная смола), а также их механич. прочность. Рассмотрена возможность применения их, а также асбовинила в качестве материала для трубопроводов и аппаратуры, работающей в агрессивных средах целлюлозно-бумажных з-дов. Л. Песин

64698. Применение пластмасс в производстве автомобильных кузовов, прицепов и железнодорожных вагонов. Амар (Les plastiques et leurs possibilités pour la fabrication des autocars. voitures-camping et voitures de chemins de fer. Hamard Fernand), Autocar et grands rout., 1956, № 301, 51—53 (франц.)

Описаны возможности замены отдельных деревянных частей обшивки кузова и вагона пластмассовыми деталями и показаны способы крепления этих деталей. С. Иофе

64699. Жесткие коробочки и пакеты из пластмасс. Эскалес (Starre Kunststoff-Dosen und Sichtpackungen. Escales Erich), Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 249—252 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор методов изготовления жесткой упаковки из пластмасс: прессованием термореактивных пластиков, литьем под давлением и непрерывным выдавливанием гранулированных термопластов, выдуванием и вытяжкой листовых термопластов. Приведены примеры упаковочных изделий из аминопластов, полиэтилена, полистирола и полиметакрилатов. Л. Песин

64700. Завинчивающиеся пробки, колпачки и другие изделия из пластмасс для бутылок, туб и таблеточных трубок. Ленс (Kunststoff-Verschlüsse für Flaschen, Tuben und Tablettenröhrchen. Laeis Werner), Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 297—301 (нем.)

Приведены методы изготовления различных видов пробок, колпачков и др. из фенопластов, аминопластов, пластмасс на основе ацетилцеллюлозы, полистирола, полиамидов, поливинилхлорида, полиакрилатов и наиболее подробно полиэтилена. Л. Песин

64701. Пластмассы в упаковочном деле. Мерфи (What's new in plastics for packaging. Murphy P. J.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 2, 185, 187, 258—263 (англ.)

Описано применение пластиков на основе виниловых полимеров, полистирола, ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы и, в особенности, полиэтилена в фармацевтич. и косметич. пром-сти для изготовления туб, коробочек, флаконов, склянок и т. п. Л. Песин

64702. Свойства и области применения рядовых упаковочных пленок из пластмасс. Тибель (Eigenschaften und Anwendungsgebiete der gebräuchlichen Verpackungsfolien aus Kunststoffen. Tiebel Wal-

demar), Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 233—238 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор методов изготовления термопластичных пленок. Приведены спецификации пленок (толщина, вес 1 $м^2$, форма поставки) промышленного выпуска, паро- и газопроницаемость, стойкость к щелочам, к-там и органич. р-рителям, технич. характеристики (свойства, применение, методы переработки, завертка на машинах, склеивание, сварка, методы нанесения печати и рисунков) целлофана, лакированного целлофана, пленок на основе ацетилцеллюлозы, полиэтилентерефталата, жесткого поливинилхлоридного пластика, полиэтилена, полиамидов и поливинилового спирта. Л. Песин

64703. О VIII Международном конгрессе по пластическим массам, состоявшемся в Турине 4—6 октября 1956 г. Меликкья (In margine all'VIII Congresso Internazionale delle materie plastiche (Torino, 4—6 ottobre 1956). Melicchia A.), Materie plast., 1957, 23, № 1, 3—8 (итал.)

Обзор работ по стандартизации и типизации пластмасс. Л. Песин

64704. О стандартизации пластмасс. Паффрат (Über die Normung von Kunststoffen. Paffrath H. W.), Gaswärme, 1956, 5, № 12, 404—410 (нем.)

Описана организация работ по типизации и стандартизации пластмасс в ФРГ и рассмотрены работы по этой проблеме. Л. Песин

64705. Задачи и цели стандартизации в области пластмасс с технической и хозяйственной точек зрения. Хёхтлен (Aufgaben und Ziele der Normung auf dem Kunststoffgebiet, technisch und wirtschaftlich gesehen. Höchtlen A.), DIN-Mitt., 1956, 35, № 3, 101—105 (нем.); Kunsttoffe, 1956, 46, № 3, 98—101 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены вопросы нормализации и стандартизации пластмасс, методов испытания и испытательной аппаратуры, взаимодействия различных организаций, работающих по стандартизации внутри страны и за границей. С. Шишкин

64706. Стандартизация пленок и искусственной кожи из поливинилхлоридного пластиката в некоторых странах. Вольраб (Gütevorschriften für PVC-Folien und -Kunstleder in anderen Ländern. Wollrab Fritz), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, 10, № 2, 35—39 (нем.)

Обзор состояния работ по стандартизации и нормализации пленок и искусств. кожи из поливинилхлоридного пластиката в США, Германии, Англии, Бельгии и Голландии. Приведено описание введенных в действие нормалей на поливинилхлоридные пленочные пластикаты в США, Англии и Бельгии и проекты соответствующих немецких нормалей. Л. Песин

64707. Международная стандартизация труб из пластмасс. Янсен, Элерс (Internationale Normung über Kunststoffrohre. Jansen W., Ehlers G.), Kunststoffe, 1956, 46, № 6, 281—282 (нем.)

Приведена рабочая программа и некоторые результаты работы подкомитета ISO (Международной организации по стандартизации) по стандартизации труб из пластмасс. Изложены основные предложения по составлению нормалей на трубы из жесткого поливинилхлоридного пластика, пластмасс на основе мягкого полиэтилена (высокого давления) и жесткого полиэтилена (низкого давления). Л. Песин

64708. Испытание синтетических смол. Новак, Шир (Zkoušení synthetických pryskyřic. Novák Vilém, Schier Jiří), Stomatol. zprávy OIS, 1956, № 2—3, 3—24 (чешск.)

Описаны методы испытаний (водопоглощение, растворимость в воде, стойкость к действию горячей воды, р-ров NaCl, к-т, спирта, твердость, прочность на статич. и ударный изгиб, влияние низких температур на прочность, скорости полимеризации и отверждения, а также способ контроля оттенка окраски) синтетич. смол, применяемых в зубопротезной технике. Приведены данные испытаний зубопротезных составов горячей полимеризации «Superacryl» «Superpont» и холодного отверждения «Duracryl». Л. Песин

64709. Измерение текучести термопластов при высоких напряжениях сдвига. Хейс, Ланнон (The measurement of the flow properties of thermoplastics at high shearing stresses. Hayes R., Lannon D. A.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 4, 193—198 (англ.)

Текучесть полистирола и поливинилхлорида измеряли при высоких давлениях и скоростях сдвига в интервале т-р 130—220°. Для этой цели применяли литьевую машину, сопло которой заменяли головкой со вставными капиллярами различной длины, термопарой и стальной диафрагмой для измерения давления. Установлено, что текучесть исследованных полимеров не подчиняется закону Ньютона и сильно зависит от давления, причем степень зависимости уменьшается с повышением содержания пластификатора. Полученные результаты не могут быть непосредственно использованы практически в процессах выдавливания и литья под давлением без учета других факторов. Однако можно ожидать непропорционально высокого возрастания скорости выдавливания при повышении давления выдавливания. В. Пахомов

64710. Измерение отщепления хлористого водорода через длительные промежутки времени при различных температурах от кабельных масс, содержащих поливинилхлорид. Шмитт, Хек (Messung der Chlorwasserstoffabspaltung an PVC-haltigen Kabelmassen über längere Zeiten bei verschiedenen Temperaturen. Schmitt Bernhard, Heck Friedrich), Kunststoffe, 1956, 46, № 12, 555—556 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разработан метод исследования процесса отщепления HCl от масс, содержащих поливинилхлорид (I), в частности от кабельных масс (КМ), применяемых в электротехнике. Разработанная методика позволяет проводить исследование процесса отщепления HCl при любых т-рах и основана на определении электропроводности водн. р-ров продуктов отщепления. Этот метод, по сравнению с обычным методом с применением индикатора, имеет то преимущество, что начало и ход процесса разложения I (вполне удовлетворительно) фиксируются полностью автоматически при более низких т-рах. Испытания проводились с I — КМ при т-рах 100, 130, 150 и 175°, а также с порошком I при 175°. В результате установлено, что подбором соответствующих стабилизаторов могут быть получены КМ, которые могут относительно длительное время выдерживать рабочую т-ру и переносить относительно высокие пиковые т-ры. Хорошо стабилизированная I масса выдерживает до отщепления первых измеримых кол-в HCl при т-рах 100, 130, 150 и 175°; соответственно 2160, 360, 40 и 6 час. Описанный метод может применяться также для определения степени стабилизации порошков и формовочных масс из непластифицированного I и листовых I-пластикатов. С. Шишкин

64711. Испытания листового поливинилхлоридного пластика и тканей, покрытых поливинилхлоридом. Гоббо (Prove per fogli di P.V.C. e per tessuti rivestiti di P.V.C. Gobbo V.), Materie plast., 1956, 22, № 5, 398—404 (итал.)

Обзор методов испытания поливинилхлоридных пластиков и тканей, покрытых поливинилхлоридными композициями, на уд. вес и толщину покрытий, предел прочности и удлинение при разрыве, сопротивление износу, абразивосветостойкость, термо-старение, проч-

ность окраски и стойкость к миграции красителей, морозостойкость, прочность адгезии ткань — смола, стойкость к растрескиванию, поверхностное скольжение. Л Песин

64712. **Методы анализа клеящих веществ. Часть 2, 3. Ногути** (現場に於ける接着剤の分析法・2-3.野口美保子), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 113, 14—17; № 114, 15—17 (японск.)

2. Обзор методов определения содержания азота, серы, хлора, фосфора, этанола, фталевой к-ты, нитрогрупп, фурфурола, кумарон-индена, анилина, глицерина, уксусной к-ты, числа омыления в клеящих веществах.

3. Описаны методы количественного определения содержания свободного фенола, аммиака и формальдегида в фенолформальдегидных смолах, а также содержания азота, серы, формальдегида и фосфора в мочевинных смолах. В. Иоффе

64713. **Газо- и паропроницаемость пленок, изготовленных из синтетических смол. Черния** (La permeafilità dei films di resine sintetiche a gas e vapori. Cernia E.), Materie plast., 1956, **22**, 5, 361—370 (итал.)

Кратко описаны методы произ-ва пленок. Рассмотрены механизм паро- и газопроницаемости пленок и методы его измерения, а также факторы, влияющие на их проницаемость. Приведены фирменные названия и сортамент 50 основных типов пленок, выпускаемых пром-стью США, проницаемость пленок полиэтилена (I) при низких т-рах (до —75°) к He, H_2, N_2, паропроницаемость при 0—60° пленок поливинилиденхлорида, поливинилхлорида, I и хлоркаучука, проницаемость I к органич. парам, влияние т-ры (0,25 и 50°) и толщины пленки I на проницаемость He и H_2, влияние мол. веса I на проницаемость пленки к CO_2 и H_2, влияние пластификации политрифторхлорэтилена на проницаемость пленок к CO_2 и H_2. Приведены величины проницаемости к различным газам пленок I, полиэтиленгликольтерефталата, найлона, поливинилхлоридного пластиката, сополимера винилхлорида и винилмалеата, пластифицированного политетрафторэтилена, хлоркаучука, ацетилцелюлозы, ацетобутирата целлюлозы, сополимера хлорвинила и винилацетата. Л. Песин

64714. **Высокополимеры в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Марк** (Les hauts polymères nouveaux dans l'industrie, l'agriculture et la médecine. Mark H. F.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 57, 127—130 (франц.)

Описано применение тефлона, полиэтилена, полученного по методу Циглера, и облученного полиэтилена в пром-сти, с. х. и медицине, а также применение р-ров $P(CH_2OH)_4Cl$ для обработки полимеров, содержащих гидроксильные группы (в частности, для обработки поливинилового спирта с целью повышения огнестойкости полимера и уменьшения его растворимости в воде). А. Праведников

64715. **О производстве полиэтилена в Австралии. Гленн** (Polythene to be made here. Glenn J. R.), Hardware J., 1956, **71**, № 3, 18, 20 (англ.)

Дан краткий обзор развития произ-ва и применения полиэтилена и сообщено о предстоящей организации его произ-ва. Л. Песин

64716. **Полиэтилен. Тинсман** (Polyethylene. Tinsman James E. C.), Princeton Engr, 1956, 16, № 5, 24—25, 45, 48 (англ.)

Рассмотрены методы получения, строение, применение полиэтилена и перспективы использования его в пром-сти. С. К.

64717. **Ускоренное термическое старение полиэтилена. Фостер, Спон** (Accelerated heat aging of polyethylene. Foster S. P., Spohn W. W.), Wire and Wire Prod., 1955, **30**, № 12, 1487—1489, 1532 (англ.)

Проведены испытания зависимости прочности на разрыв и удлинения от времени старения при т-ре 100° образцов полиэтилена (I) без добавки и с добавкой антиокислителя (дифенил-*n*-фенилендиамина). Испытания показали отсутствие существенной разницы в поведении образцов. После старения 48 час. при 100° удлинение (при скорости растяжения образцов 500 *мм/мин*) упало вдвое, однако после переплавления образцы показали первоначальное удлинение. Потеря удлинения оказалась обратимым процессом, что свидетельствует о том, что старение не привело к окислительной деструкции. При растяжении образца (после старения) со скоростью 50 *мм/мин*, или при скорости 500 *мм/мин*, но с охлаждением водой, величины удлинения были близки к таковым для исходных образцов I. Для определения влияния термич. старения (до 64 час. при 100°) на эластичность при низких т-рах (до —60°) изоляция проводов из I, после старения подвергалась изгибам и навиву на стержень диам. 2,3 *мм*. Испытания показали, что I сохраняет высокую эластичность при этих условиях. Аналогичные результаты показали испытания с покрытиями из I без медной проволоки. Проведенные опыты свидетельствуют о том, что уменьшение удлинения в процессе ускоренного старения не отражается на фактич. поведении I-покрытия проводов. Термич. обработка I повышает его стойкость к истиранию и теплостойкость по Вика и не ухудшает величин диэлектрич. потерь и диэлектрич. проницаемости. I может подвергнуться термич. деструкции в процессе нанесения на провода с ухудшением своих физ. и электрич. свойств. При отсутствии антиокислителя может ухудшиться также атмосферостойкость I, однако до сих пор не найдено быстрых лабор. способов определения атмосферостойкости композиций из I. С. Шишкин

64718. **Обработка полиэтилена, полученного по методу Циглера, и его применение. Мори** (チーグラー法ポリエチレンの加工と應用・森隆), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 7—9 (японск.)

64719. **Растяжение на холоду полиэтилена, получаемого при низком давлении. Рихард, Гаубе** (Die Kaltverstreckung bei Niederdruckpolyäthylen. Richard K., Gaube E.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 6, 262—269 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано механич. поведение полиэтилена (I) низкого давления при кратковременных нагрузках. Рассмотрена связь между структурой и механич. поведением частично кристаллич. высокополимеров, поведение I при растяжении (Р) при ~20° и при повышенных т-рах (22—124°), а также при различной скорости Р, прочностные свойства I в направлении Р и перпендикулярном к направлению Р. Приведены рентгенограммы, полученные при Р I под различными углами к направлению первоначального Р. Рассмотрен вопрос повышения прочности I при Р в пределах равномерного удлинения, поведение пластин (мембран) в напряженном состоянии при приложении усилий в одном и двух направлениях. С. Шишкин

64720. **Трубы из полиэтилена низкого давления. Свойства и испытание их в лабораторных и производственных условиях. Рихард, Дидрих** (Rohre aus Niederdruckpolyäthylen. Eingenschaften und Erprobung in Labor und Praxis. Richard K., Diedrich G.), Kunststoffe, 1956, 46, № 5, 183—190 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Лабораторные испытания труб из полиэтилена, полученного полимеризацией этилена под низким давлением, показали, что они хорошо выдерживают действие внутренних давлений, противостоят водяным

XUM

ударам, дополнительным изгибающим напряжениям и действию низких т-р, обладают высокой стойкостью к старению, а также хорошей химстойкостью. Опыт эксплуатации таких труб на з-дах, в лабораториях и в банях оказался успешным. Л. Песин

64721. Практическая оценка соединений (соединительных конструкций) для полиэтиленовых труб, применяемых в земле. Делатр (Étude critique de la valeur pratique d'un raccord pour tuyaux enterrés en polyéthylène. Delattre M.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 5, 6—8, 11—13 (франц.)

Приведена спецификация полиэтиленовых труб (ПТ), выпускаемых французской пром-стью. Рассмотрены различные типы соединительных конструкций для подземных ПТ и даны рекомендации по подбору соединений в конкретных случаях применения ПТ. Л. Песин

64722. Стойкость полиэтиленовой тары к медикаментам и химикалиям. Пинский (Resistance of polyethylene bottles to drugs and chemicals. Pinsky Jules), Canad. Plast., 1956, March, 56, 58, 60—61 (англ.)

Полиэтиленовая тара (ПТ) обладает высокой стойкостью к химикалиям и медикаментам при $\sim 20°$; с повышением т-ры надежность ПТ понижается. При исследовании влияния на ПТ 80 химикалиев, в том числе сильных к-т, щелочей и активных р-рителей, хранившихся в течение 1 года при 0°, ни одного случая появления трещин в таре не отмечено, при 21° имел место один случай растрескивания, при 43° — один случай растрескивания (из 69 испытывавшихся банок), при 54° растрескивание отмечено в 4 банках из 60, при хранении 4 месяца при 74° растрескивание произошло в 5 банках из 60. Из обследованных химикалий 75% потеряли в ПТ при $\sim 20°$ за 1 год $< 3\%$ исходного веса (за счет паропроницаемости), что позволяет считать ПТ пригодной для их хранения. Л. Песин

64723. Дистрен 475 — высокопрочный полистирол. Браун (Distrene 457 — toughened polystyrene. Brown Peter), Austral. Plastics, 1955, 11, № 124, 17, 19, 21 (англ.)

Описаны свойства, технология переработки (литье под давлением, шприцевание, непрерывное вакуумное формование получаемого листового материала) в изделия и применение дистрена 475 (модифицированный полистирол). Л. Песин

64724. Полистирол и его значение для холодильной техники. Крабтри (Polystyrene and its importance to the refrigeration industry. Crabtree D. R.), World Refrig., 1956, 7, № 4, 201—204 (англ.)

Описано применение полистирола (I). Отмечено, что в США 22% всего выпускаемого I расходуется на произ-во холодильников. Л. Песин

64725. Ручки из полистирола.— (Maniglie in polistirolo.—), Materie plast., 1956, 22, № 4, 305—308 (итал.)

Описан метод изготовления армированных дверных ручек из модифицированного полистирола методом литья под давлением. Л. Песин

64726. Пластмассы на лейпцигской весенней ярмарке 1956 года. Шрадер (Kunststoffe auf der Leipziger Frühjahrsmesse 1956. Schrader W.), Schlosserei und Installat., 1956, 10, № 5, 3—5 (нем.)

Обзор технич. изделий из жесткого поливинилхлоридного пластика и характеристика экспонированного червячного пресса для переработки термопластов в профильные изделия. Л. Песин

64727. Теоретические и практические соображения по пластификации поливинилхлорида. Мате (Considérations théoriques et pratiques sur la plastification du chlorure de polyvinyle. Mathe A.), Plast. inform., 1956, 7, № 133, 12, 8—9 (франц.)

Обзор методов оценки эффективности пластификаторов в поливинилхлоридных композициях. Л. Песин

64728. Поливинилхлоридные пластизоли.— (PVC — plastisoler.—), Muoviuutiset, 1956, № 1—2, 4—7 (шведск.)

Обзор методов получения, свойств и применения. Л. Песин

64729. Поливинилхлоридные пасты. Их свойства и характеристики исходных компонентов паст. Перотти-Нигра (Paste di cloruro di polivinile Loro proprietà e caratteristiche dei materiali che le compongono. Perotti Nigra T.), Materie plast., 1956, 22, № 5, 381—390 (итал.)

Обзор свойств поливинилхлоридных паст, характеристика поливинилхлоридных смол, применяемых для их изготовления, пластификаторов (активных и вторичных), наполнителей, термо- и светостабилизаторов, летучих разбавителей и пигментов. Описаны методы приготовления и желатинизации паст, применения пластизолей, органозолей и пластигелей. Л. Песин

64730. Жесткий поливинилхлоридный пастик.— (Report — on rigid polyvinyl chloride.—), Corrosion, 1956, 12, № 4, 45—48 (англ.)

Обзор хим. стойкости, механич. свойств, методов переработки в изделия и применения. Л. Песин

64731. Вязкоэластические свойства жесткого поливинилхлорида. Сакураи, Вакано (硬質鹽化ビニルの粘彈性・櫻井浩，若野稱二），工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 29, № 2, 210—213 (японск.)

Изучены вязкоэластич. свойства пластифицированного и жесткого поливинилхлорида, а также зависимость вязкоэластич. свойств и тангенса угла диэлектрич. потерь от кол-ва добавляемого пластификатора и от т-ры. В. Иоффе

64732. Винидур, как средство защиты бетона от коррозии. Флирский (Winidur — jako środek antykorozyjny betonu. Flirski Władysław), Przegl. papiern., 1956, 12, № 5, 153—156 (польск.; рез. рус., англ.)

Обзор механич., термич. свойств и химстойкости жесткого поливинилхлоридного пластика (винидура). Приведено описание обкладки винидуром бетонных емкостей для защиты от коррозии. См. также РЖХим, 1956, 27801. Л. Песин

64733. Свойства и применение поливинилхлоридных пластиков в строительстве и, в частности, для оборудования санузлов. Бреттон (Propriétés et mise en oeuvre du P.V.C. dans le bâtiment et principalement dans les installations sanitaires. Bretton P.), Revêtement et protect., 1955, № 43—44, 39—47 (франц.)

Описаны физ.-мех., термич. и хим. свойства жесткого поливинилхлоридного пластика (I). Рассмотрены приемы механич. обработки и монтажа (в том числе соединения при помощи клея) трубопроводов из I, методы ремонта канализационных труб, температурные условия применения труб в эксплуатации и допустимые рабочие давления. Отмечен успешный опыт длительного применения поливинилхлоридного линолеумоподобного материала (обладающего износостойкостью в 7 раз большей, чем обычный линолеум, и в 13 раз большей, чем резиновые материалы), поливинилхлоридного пенопласта для тепло- и звукоизоляции, гибких труб из I, взамен быстро стареющих резиновых шлангов. Л. Песин

64734. Монтаж и сварка трубопроводов из пластмасс. Пишке (Verlegen und Schweißen von Kunststoffrohren. Pischke Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 5, 249—254 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор свойств жесткого поливинилхлоридного пластика, методов монтажа, приемов соединения и сварки труб из него, а также из полиэтилена высокого и низкого давления. Л. Песин

64735. Новое соединение для труб из жесткого поливинилхлоридного пластика, работающих под давлением. Изодоро (Un nuovo giunto per tubazioni a pressione in P.V.C. Isodoro G.), Materie plast., 1956, 22, № 4, 288—290 (итал.)

Описаны соединения, обеспечивающие надежность в работе и легкость монтажа. Л. Песин

64736. Фторсодержащие полимеры. Шуман (Fluorhaltige Polymerisate. Schumann Dieter), Chem. Technik, 1956, 8, № 4, 200—206 (нем.)

Обзор методов получения, свойств и применения политетрафторэтилена, трифторхлорэтилена, поливинилфторида, поливинилиденфторида. Библ. 47 назв. Л. Песин

64737. Применение политетрафторэтилена в качестве уплотнительного материала. Бугман (Teflon als Werkstoff für Dichtungselemente. Bugmann E.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 8, 181—182 (англ.)

64738. Плексиглас, свойства и применение. Поперль (Plexiglas, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Poperl Robert), Österr. Milchwirtsch., 1956, 11, № 8, 129—131 (нем.)

64739. Продукты присоединения изоцианата и акриловой кислоты. II. Промотирующее действие продуктов присоединения и третичных аминов на полимеризацию. Ивакура, Судзуки (Addition compounds of isocyanate and acrylic acid. II. Promoting effect of addition compound and tertiary amines on polymerisation. Iwakura Yoshio, Suzuki Isamu), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 5, 399—402 (японск.)

Продукты присоединения тетраметилендиизоцианата (I) и акриловой к-ты или I и метакриловой к-ты получены при т-ре < 10°. Полимеризацию метилакрилата, метилметакрилата или стирола в присутствии этих соединений не удавалось воспроизвести; однако третичные амины [n-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2 > C_6H_5N(CH_3)_2 > n$-$CH_3C_6H_4N(C_2H_5)_2 > C_6H_5N(C_2H_5)_2 > o$-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2 > (HOCH_2CH_2)_3N > n$-$CH_3C_6H_4N(CH_3CO)_2$], вводимые в кол-ве 1×10^{-2} на 1 моль, служат промоторами и оказывают заметное стабилизующее действие на р-цию. Установлено, что алифатич. третичные амины, ароматич. первичные амины, гетероциклич. соединения и полиэтиленполиамины неэффективны как промоторы. Часть I см. Когё кагаку дзасси, 1949, 70, 151—153. Э. Тукачинская

64740. Пластмассовые подшипники, не требующие смазки. Нисимура (プラスチツクス製オイルレスベアリング・西村悦男), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 4, 10—16 (японск.)

Обзор. Рассмотрено применение фенольных, полиамидных и фторсодержащих смол. Приведены механич. и физ. свойства подшипников. Библ. 24 назв. В. Иоффе

64741. Алкидные прессматериалы.— (Progress with alkyd moulding powders.—), Plastics, 1956, 21, № 225, 112—113 (англ.)

Описаны основные преимущества и применение пресспорошков, изготовленных на основе смол, полученных из малеинового ангидрида и этиленгликоля. Отмечена их значительно большая стойкость к растрескиванию сильно-армированных изделий и большая скорость отверждения, чем у фенольных и меламиновых пластиков. Л. Песин

64742. Применение пластмасс для изготовления моделей самолетов. Дац (Kunststoffe im Flugmodellbau. Datz W.), Schweiz. Aero-Rev., 1956, 31, № 5, 192—195 (нем.)

Описана техника авиамоделирования с применением в качестве конструкционного материала эпоксидной смолы «аралдит Д», армированной 20% стекловолокна, с отвердител м № 951. Л. Песин

64743. Конденсационные смолы. Боден (Résines de condensation. Baudin Jacques), Techn. et applic. pétrole, 1956, 11, № 120, 4267—4269 (франц.)

Описаны история, методы получения и свойства фенолальдегидных смол. Приведена характеристика компонентов, применяемых для изготовления пресс-порошков на основе фенольных смол, и схема технологич. процесса произ-ва пресс-порошков сухо-вальцовым способом. Л. Песин

64744. Влияние условий проведения конденсации на свойства фенол- и крезолформальдегидных смол. Иинока, Ямада (フエノール及びクレゾール・フオルムアルデヒド縮合物の作成條件がその性質に及ぼす影響について・飯岡利一, 山田惠彥), 東海電極技報, Токай дэнкёку гихо, Tokai Technol. J., 1955, 16, № 1, 12—20 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние мол. соотношения фенола (I) или крезола (II) и формальдегида (III), катализаторов, времени р-ции конденсации и т-ры отверждения на свойства получаемых смол. Опыты проводились при мол. соотношении III : I от 1,0 до 2,8 и III : II от 1,0 до 3,0 в присутствии катализаторов 10%-ного р-ра NH_4OH и 2%-ного р-ра NaOH, при pH р-ра 5,2—5,4 и 6,0—6,2. Конденсацию I и III проводили от 3 до 15 час., а II и III — 3 часа. Отверждение проводилось 5 и 40 часов при 75 и 180°. Установлено, что наибольшее влияние на свойства смол оказывает мол. соотношение I или II и III и время отверждения. В. И.

64745. Термореактивные смолы для оболочковых форм. Ткаченко К. М., Богданов А. И., Литейное произ-во, 1956, № 3, 8—10

В результате сравнительных исследований термореактивных смол для оболочковых форм установлено, что по основным технологич. свойствам — скорости полимеризации и механич. прочности пульвербакелит не отличается от других марок фенольных смол №№ 18, 15, 113 и эти марки являются в определенной степени взаимозаменяемыми (коксовые числа последних несколько ниже, чем у пульвербакелита). Лучшие результаты, чем пульвербакелит, при скорости отверждения, термостойкости и механич. прочности дает фенольная смола № 180 (окисленная). Смолы на основе суммарных фенолов сланцев и торфа, содержащих большое кол-во ксиленолов, обладая удовлетворительной механич. прочностью, отличаются высокой газотворностью (содержание летучих > 70%) и замедленной скоростью полимеризации (исключение составляет смола № 2 из буроугольных фенолов с удовлетворительной скоростью полимеризации и высоким выходом кокса ~ 50%). Предложена классификация промышленных смол для оболочковых форм (для различного веса отливок из стали, чугуна и цветных металлов). Л. Песин

64746. Рильсан. Дюмон (Le rilsan. Dumon R.), Plast inform., 1956, 7, ed spec., № 1, 5, 7 (франц., англ., нем.)

Обзор физ.-мех. и диэлектрич. свойств, методов окраски и переработки рильсана — полимера 11-аминоундекановой к-ты, получаемой из касторового масла. Л. Песин

64747. Силиконы. Стаффорд (De märkliga silikonerna. Stafford John), Kemikaliefacket, 1956, 15, № 2, 24, 26, 28 (шведск.)

Описаны свойства и применение кремнийорганич. полимеров и силиконовых масел для пропитки волокон. Л. Песин

64748. Силиконы. XXXIII. Силиконы в электротехнике. Рёйтер (Über Silikone XXXIII. Silikone in der Elektrotechnik. Reuther H.), Plaste und Kautschuk, 1955, **2**, № 6, 127—130; № 7, 156—157 (нем.)

Обзор свойств электроизоляционных материалов на основе полиорганосилоксанов, применяемых в электромашиностроении. Библ. 48 назв. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1957, 58580. А. Жданов

64749. Целлулоид (I, II). Мацуда (セルロイドの研究・第1報，第2報・松田義朗)，纖維學會誌，Сэнъ и гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 12, 822—829 (японск.; рез. англ.)

I. Изучено влияние т-ры и времени нитрации на вязкость р-ра и механич. свойства пленки, изготовленной из нитроцеллюлозы (I). Тонкая бумага из хлопчатобумажного тряпья нитровалась при следующих условиях: кол-во воды 19,1%, отношение $H_2SO_4/HNO_3 = 2{,}5$, кол-во кислотной смеси 100-кратное от веса целлюлозы; т-ра нитрации 20, 30, 35, 40, 45 и 50°; время нитрации 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 4 и 8 час. Измерение вязкости полученных образцов показало, что вязкость I падает с увеличением времени и т-ры нитрации. При измерении механич. свойств пленок, изготовленных из ацетоновых р-ров образцов I оказалось, что прочность пленок на разрыв медленно снижается с увеличением времени и более быстро — с повышением т-ры нитрации. Удлинение вообще вначале повышается с увеличением времени нитрации, затем достигает максимума и постепенно понижается; при низкой т-ре нитрации наблюдается повышение удлинения пленок, при высокой — понижение.

II. Исследовано влияние т-ры и времени нитрации на прозрачность или помутнение р-ра и выход I. При каждой данной т-ре помутнение с увеличением времени нитрации вначале понижается, затем, после достижения миним. точки (т. е. наилучшей прозрачности), постепенно повышается. Для каждой т-ры существует точка миним. помутнения и оптимальное время нитрации. При т-рах 20—30° выход I мало меняется от времени нитрации, при 40—50° выход быстро падает с увеличением времени нитрации. Если I применяется для изготовления целлулоида с хорошей прозрачностью и высокого качества, можно немного поступиться механич. свойствами. За счет понижения выхода можно проводить нитрацию при повышенных т-рах (40—45°), при которых получается миним. помутнение. В тех случаях, когда требуется высокая прозрачность и недопустимо снижение механич. свойств, нитрация должна проводиться при максим. т-ре, допускающей проведение процесса без снижения механич. свойств, напр. 3—4 часа при т-ре 35° или ~ 3 час. при 40°. В случае, если наибольшие требования предъявляются к механич. прочности и одновременно требуется прозрачность, нитрация должна проводиться при т-ре 20—30° в течение восьми и более часов. На основании кривых зависимости помутнения от условий нитрации, должны быть выбраны т-ра и время нитрации с учетом требуемых механич. свойств, вязкости и выхода I. С. Шишкин

64750. Применение пластмасс для изготовления труб. IV. Бедфорд (Plastics materials for piping. IV. Bedford John), Industr. Heaf. Engr., 1955, **17**, № 120, 310—311, 321 (англ.)

Описаны фитинги (в частности, из ацетобутирата целлюлозы) и методы монтажа труб из пластмасс. Часть III см. РЖХим, 1957, 42734. Л. Песин

64751. Производство фибры. Макадам (Fabrication of vulcanized fiber. Macadam J.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A—95, 3pp., ill. (англ.)

Описаны свойства и методы механич. обработки фибры, выпускаемой пром-стью в широком ассортименте (13 марок) и предназначенной, в частности, для применения в электротехнике, как материала, обладающего высокой электрич. прочностью и дугостойкостью при хорошей механич. прочности. Л. Песин

64752. Получение искусственных смол из лигнина черных щелоков сульфатно-целлюлозного производства. Антоновский С. Д., Никитин Н. И., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, вып. 75, 83—86

Для получения смол, выяснения состава получающихся продуктов и для разъяснения характера р-ции исследована р-ция ацетилена (I) с щел. лигнином (ЩЛ) и аналогичная р-ция I с гваяколом (II) в среде 5%-ного NaOH при 150—170°, приводящая во всех случаях к образованию синтетич. смолы, растворимой в эфире и других органич. р-рителях с выходом до 190% от веса ШЛ. Сходство р-ций I с ШЛ и I с II (в последнем случае образуется моновинильный эфир II) указывает на постепенный гидролиз метоксильных групп гваяцильных ядер с освобождением фенольных OH, реагирующих с I. Расход I превышает в 3—4 раза теоретич. и указывает на побочные р-ции (образования продуктов уплотнения I). Синтетич. смола, полученная при р-ции I с ШЛ с т. пл. 60—90°, дает после удаления р-рителя прозрачные в тонком слое коричневые пленки, прочные при прибавлении пластификаторов, хорошо прилипающие к поверхности стекла и металла, и лаки, пригодные для покрытий по дереву. Ю. Вендельштейн

64753. Применение высокомолекулярных веществ в качестве пластификаторов. Тиниус (Die Verwendung von Substanzen höheren Molekulargewichtes als Weichmacher. Thinius Kurt). Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 4, 78—83 (нем.)

Обзор полимерных сложных эфиров, простых эфиров и других соединений, предложенных в качестве пластификаторов. Библ. 56 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 13488. Л. Песин

64754. О полиэфирных смолах, армированных стеклянным волокном. Зауэр (Über glasfaserverstärkte Polyesterharze. Sauer Hubert), Ind.-Anz., 1956, **78**, № 35, 507—508 (нем.)

Химические и механич. свойства полиэфирных смол (I) изменяются в широких пределах в зависимости от характера исходных в-в (2-основных к-т, многоатомных спиртов). Механич. свойства стеклопластиков (СП) определяются прочностью исходного стекловолокна (СВ) и адгезией I к волокну. СП на основе I обладают наибольшими значениями прочности при 50—60% содержании СВ. В целях улучшения адгезии I к СВ и для уменьшения усадки при отверждении, на волокно наносят предварительно аппретуру. Указаны важнейшие области применения СП на основе I (в автостроении и ж.-д. транспорте, судостроении, самолетостроении, архитектуре, для произ-ва труб, емкостей и профилированных деталей). С. Иофе

64755. Стеклопластики на основе полиэфирных смол и их применение в качестве конструкционных материалов. Легран (Les plastiques stratifiés verre-polyester, leur emploi comme matériaux de construction. Legrand S.), Orientation techn., 1956, **11**, № 3—4, 33—37 (франц.)

Кратко описано получение полиэфирных смол, произ-во стеклопластиков (СП) на их основе, свойства СП и применение СП в строительстве и сантехнике. Описаны преимущества (светопропускаемость, легкость ~ 2 $кг/м^2$, погодоустойчивость, способность окрашиваться в различные цвета, механич. прочность на удар и растяжение и легкость механич. обработки) волнистых листов из СП для кровли. С. Иофе

64756. Стеклопластики.— (Primer for plastics.—), SAE Journal, 1956, **64**, № 1, 36—44 (англ.)

Полиэфирные смолы (ПС), упрочненные стеклянным волокном, представляют собой ненасыщ.

искусств. смолу на основе полиэфира, растворенную в мономере (обычно стирол). При добавке катализатора в композицию в виде прозрачной жидкости различной вязкости происходит совместная полимеризация смолы и мономера. ПС смолы могут быть эластичные и твердые, в зависимости от степени ненасыщенности. Модифицируя основную смолу, можно повысить ее теплостойкость, огнестойкость и хим. стойкость. Лаки, стойкие к УФ-лучам, получаются при добавке в-в, абсорбирующих УФ-лучи. Отверждение происходит в прессформе при т-ре 110—150° в течение 45 сек.—3 мин. Прибавление наполнителя (15—50%) улучшает вид поверхности, уменьшает усадку и снижает стоимость. Смолы можно окрашивать в любой цвет пигментами или окрасками. Наполненные пластики обладают малой теплопроводностью, но хорошими электроизоляционными свойствами. Они стойки к действию масел, жиров, керосина, аккумуляторной к-ты. Т. Ф.

64757. Исследование термостойкости стеклопластиков, изготовленных на основе полиэфирных смол. **Икэда, Фурута** (強化ポリエステルの耐熱強度試験・池田健，古田敏康），生産研究，Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 4, 78—79 (японск.)

Изучалась термостойкость стеклопластиков, изготовленных на основе полиэфирных смол (торговой марки «Polyright 8009», «Ligorac 170H», «Ligorac 260H») и стекловолокна, применяемого в виде стеклоткани. Для смол было определено влияние т-ры на сопротивление изгибу, а также на их адгезионные свойства. Установлено, что при повышении т -ры до 200° сопротивление на изгиб и другие прочностные показатели у «Polyright 8009» и «Ligorac 170H» уменьшались, а у «Ligorac 260H» оставались почти без изменений. В. Иоффе

64758. Армированные стеклопластики — перспективные конструкционные материалы. Ланн (Reinforced plastics: new engineering challenge. Lunn James S.), Amer. Engr, 1956, **26**, № 1, 23—25 (англ.)

Отмечен рост произ-ва армированных стеклопластиков (АСП) в США, выпуск которых в виде готовых изделий составляет ~32 000 *т* в год. Приведены данные о механич. свойствах АСП на основе полиэфирных смол в зависимости от процента содержания стекла и от характеристики стекловолокнистых материалов (ткани, нарезанные пряди, параллельная ровница). При длительном выдерживании в 30%-ном р-ре H_2SO_4 АСП сохраняет 85% первоначальной прочности на изгиб. АСП на полиэфирных смолах обнаруживают достаточно высокие прочностные характеристики при 260°, теряя при этом лишь 18% прочности. Применяя более теплостойкие смолы, можно получать АСП с 95% прочности при 150° и 87% при 260°. Теплопроводность АСП из пропитанных стекломатов в 1000 раз меньше, чем у алюминия, и в 250 раз меньше, чем у стали; благодаря этому в автомобильных кузовах из АСП тепло зимой и прохладно летом. Основными технологич. преимуществами АСП являются: сравнительно малая стоимость форм по сравнению с прессформами для металла, отсутствие конц-ии напряжений в отформованном материале, простота изготовления крупногабаритных изделий криволинейной формы, легкость формования местных упрочнений. С. Иофе

64759. Механизм армирования стеклопластиков при растяжении. Аутуотер (The mechanics of plastics reinforcement in tension. Outwater Ogden J., Jr), Mod. Plastics, 1956, **33**, № 7, 156, 158, 160, 162, 245, 248 (англ.)

Дана математич. теория расчета прочностных характеристик армированных стеклопластиков. На основе критич. анализа механич. свойств стеклянных волокон и их расположения в слоистом пластике можно заранее вычислить его свойства в зависимости от свойств входящих в него компонентов. Показано, что значения этих свойств согласуются с фактически наблюденными данными; это дает возможность объяснить аномальное поведение армированных пластиков. Показано, что влиянием адгезии можно пренебречь после предварительного нагружения образца; решающим же фактором является коэф. трения между волокнами и смолой. Предложенная теория позволяет объяснить влияние поверхностной обработки стекла, а также важность большой величины предела текучести смолы, для получения материала с равномерно высоким модулем упругости, в случае применения коротких волокон для армирования. С. Иофе

64760. Развитие производства армированных стеклопластиков.— (The march of glass reinforced plastics. Development of a comparatively new industry.—), Ironmonger, 1956, **243**, № 4301, 554—556 (англ.)

Описаны отдельные виды изделий (раковины, подносы, волнистые листы для кровли, трубы и фитинги, детали кузовов автомашин и с.-х. орудий, катера), изготовляемых в Англии из стеклопластиков. Приведены физ.-мех. свойства (прочность на растяжение и сжатие, уд. ударная вязкость, водопоглощение, коэф. линейного расширения и уд. вес) стеклопластиков на основе полиэфирных смол по сравнению с алюминием и конструкционной сталью. С. Иофе

64761. Универсальная аппретура для армированных стеклопластиков. Страусс (A universal glass finish for reinforced plastics. Strauss Eric L.), Mater and Methods, 1956, **43**, № 1, 106—107 (англ.)

Разработана новая аппретура для стекловолокна под маркой NOL24 (продукт р-ции между эквимолярными кол-вами аллилтрихлорсилана и резорцина), которая обеспечивает сохранение более 85% прочности стеклопластиков (СП) во влажном состоянии. Аппретуры такого типа могут применяться при изготовлении СП на основе полиэфирных, эпоксидных и фенольных смол. Приведены сравнительные данные, характеризующие физ.-мех. свойства СП, изготовленных на полиэфирных смолах с аппретурами NOL24 и Volan A. С. Иофе

64762. Применение стеклопластиков в гальванических производствах. Силман (Reinforced plastics for plating plants. Silman H.), Prod. Finish., 1955, 8, № 5, 54—62, 116 (англ.)

Гальванич. ванны и другое оборудование изготовляются из стеклопластиков (СП) на основе полиэфирных смол (ПС) способом мокрой выкладки, формованием из пасты или таблетированием из нарезанного стекловолокна; кратко описан каждый из этих способов формования. Приведены механич. свойства слоистых СП на основе ПС (прочность на разрыв, сжатие и изгиб, уд. ударная вязкость, модуль при изгибе) для материалов, изготовленных из стеклянной ровницы, тканей и матов, а также для ненаполненной ПС и стали. Дана качеств. характеристика хим. стойкости СП при 25 и 95° при воздействии 10%-ной CH_3COOH, 10 и 50%-ной H_2CrO_4, 10%-ной HBF_4, H_2SiF_6, HCl, 5, 20 и 40%-ной HNO_3, 50 и 70%-ной H_2SO_4 и фосфорной к-т, щелочей и аммиака. Показаны примеры изготовления из СП ванн, бачков, труб, фитингов и трубопроводов, применяемых в гальванич. произ-вах. Начало см. РЖХим, 1956, 33993. С. Иофе

64763. Технология теплостойких сендвичконструкций из стеклопластиков и применяемые для них материалы. Уол (Materials and fabrication techniques for structural heat-resistant plastic sandwiches. Wahl Norman E.), Aeronaut. Engng Rev., 1956, **15**, № 2, 34—36 (англ.)

Описаны основные требования к заполнителям, применяемым в сендвичевых конструкциях (для ра-

дарных колпаков на самолетах, для управляемых снарядов). Толщина обкладочных листов составляет 0,25—1,5 *мм*, а общая толщина пластины вместе с сотами 6,3—19 *мм*. Установлено, что для непосредственного заполнения сот пенопластом (ПП) применима технология, при которой происходит р-ция алкидных смол с изоцианатами, в результате чего получается полиуретан и углекислота, являющаяся вспенивающим агентом. Наиболее удовлетворительные результаты получены с 2,4,*m*-толилендиизоанатом. Для получения теплостойких ПП из алкидных смол были исследованы фталевые ангидриды и другие многоосновные к-ты; из многоатомных спиртов испытаны глицерин, этилен-, диэтилен-, пропиленгликоли, маннит и пентаэритрит. Приведены механич. свойства ПП, полученных из различных смол, и показано изменение свойств с т-рой. Описаны отдельные стадии процесса образования ПП. С. Иофе

64764. Зависимость прочности слоистых древесных пластиков от расхода клеящих материалов. Солечник Н. Я., Техн. информ. по результатам н.-и. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1956, № 38, 55—57

Опыты, поставленные с целью выяснения влияния кол-ва поглощенных смол СБС (пропиткой) с С-1 (намазкой) на физ.-мех. свойства древесно-слоистых пластиков типа ДСП-10, показали, что при увеличении толщины клеевой прослойки механич. прочность (за исключением статич. изгиба, практически не изменяющегося) понижается. Так при увеличении процентного содержания смолы СБС-1 и С-1 с 10—15 до 30—35% предел прочности (*кг/см*^{2}) при разрыве понижается соответственно с 3483 до 3095; с 3226 до 2807, при сжатии — с 1835 до 1584; с 1472 до 1235, при статич. изгибе — с 2950 до 2826; с 2791 до 2278. Отмечено, что для водорастворимой смолы С-1 наблюдается некоторое уменьшение линейных деформаций пластика в воде под влиянием повышения содержания смолы. Л. Песин

64765. О пенопластах. Сакураи (プラスチツクフオームについて.櫻井高景) ,化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 17—21 (японск.)

64766. К технологии пенопластов. Щастный (Zur Technologie von Schaumkunststoffen. Stastny Fritz), Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 6, 331—337 (нем.)

Обзор свойств и применения пенопластов на основе мочевино-(«ипорка»), фенолформальдегидных смол и поливинилхлорида. Л. Песин

64767. Мольтопрен. Манчини (Moltopren prodotto di poliaddizione. Mancini F.), Materie plast., 1956, **22**, № 4, 309—323 (итал.)

Рассмотрены р-ции образования полиуретанов. Приведен подробный обзор физ.-мех. свойств и химстойкости, а также областей применения эластичного полиизоцианатного пенопласта — мольтопрена. Л. Песин

64768. Применение пенопластов в акустике. Оберст (Akustische Anwendungen von Schaumstoffen. Oberst Hermann), Kunststoffe, 1956, **46**, № 5, 190—194 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены динамо-механич. и акустич. свойства мягких пенопластов: из латекса натурального каучука, мольтопрена и поливинилхлоридного пластиката. Л. Песин

64769. Пенопласты как упаковочный материал. Щастный (Schaumkunststoffe als Verpackungsmaterial. Stastny Fritz), Kunststoffe, 1956, **46**, № 6, 302—304 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства мочевинного («ипорка»), полиизоцианатного («мольтопрен»), полистирольного («стиропор») и поливинилхлоридного пенопластов. Указано применение «ипорка» в виде засыпного слоя при транспортировке бьющихся изделий, использование «стиропора» (марки P) для изготовления емкостей, предназначенных для изотермич. перевозки кровяной плазмы (поддерживается постоянная т-ра в пределах 1° за 8 час.), спец. футляров для транспортировки бутылок с вином, плит с фасонными выемками для перевозки стеклянных приборов и др. Л. Песин

64770. О склеивании винидура. Калинская (Możliwości klejenia winiduru. Kalińska Danuta), Chemik, 1956, **9**, № 4, 108—110 (польск.)

Приведены типовые клеи для склеивания жесткого поливинилхлоридного пластика (винидура) и методы склейки. Отмечено, что Польским ин-том пластмасс разработан клей PCW-AT7 состава (в частях): 7 поливинилхлорида (I), 43 трихлорэтана (II) и 50 ацетона, при этом ацетон добавляется к смеси I во II с т-рой 50°. Клей схватывает в 5 мин., что позволяет применять при склейке местное ручное давление. Через 2 часа склеенный PCW-AT7 винидур можно подвергать дальнейшей обработке. Длительность высыхания не превышает 3 час., но максим. прочность склейки достигается через несколько суток. Л. Песин

64771. Клеи, изготовленные на основе фенольных смол. Исикава (石炭酸樹脂接着剤・石川廣夫）, 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 4. 6—9 (японск.)

Рассмотрены р-ции образования фенолформальдегидных смол и описано изготовление клея на их основе, отверждение которых происходит при ~20° и при нагревании. Приведены физ., мех. и адгезионные свойства и способы применения клеев, в частности для склеивания древесины. В. Иоффе

64772. Клеи, изготовленные на основе меламиноформальдегидных смол. Хориока (メラミン樹脂接着剤・堀岡邦典）, 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 4, 14—18 (японск.)

Описаны основные методы получения и свойства меламина и меламиноформальдегидных смол. Рассмотрены способы изготовления и свойства клеев, полученных на их основе, а также рассмотрены р-ции поликонденсации меламина и формальдегида. Отмечено влияние добавления мочевины на свойства клея. В. Иоффе

64773. Склеивание металлов в машиностроении. Крецшмар (Metallverklebungen in Maschinenbau. Kretzschmar H.), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 6, 127—130 (нем.)

Описана технология склеивания металлич. деталей, работающих под статич. или незначительной динамич. нагрузкой, при помощи клея, изготовленного на основе эпоксидных смол. Подробно разобраны соединения: болт-отверстие и кольцо-шейка вала. В. Л.

64774. О склейке древесины. Содхи (Allgemeines über Holzverleimung. Sodhi Jagdip Singh), Holztechnik, 1956, **36**, № 2, 60—61 (нем.)

Изложены современные взгляды влияния отдельных факторов (шероховатости поверхности, влажности древесины, толщины клеевого шва, давления при склейке и др.) на качество склейки древесины. Л. Песин

64775. Клеи, их приготовление и применение. Блэк (Glue, its preparation and application. Black Robert S.), Furnit. Manufacturer, 1956, **77**, № 2, 26—27 (англ.)

Описано рекомендуемое оборудование и условия приготовления клеев для склейки древесины (холодного и горячего отверждения) на основе синтетич. смол и белков. Л. Песин

64776. Пластмассы в кабельной технике. Popep (Matières plastiques employées en câblerie. Rohrer Oscar), Pro-metal, 1956, **9**, № 50, 659—665 (франц., нем.)

Приведены объяснения терминов (кабель, проводник, изоляционная оболочка, защитная оболочка и т. д.), применяемых в кабельной технике (КТ), и

и описаны наиболее распространенные в КТ изоляционные материалы — поливинилхлорид, полиэтилен (I), а также их физ.-мех. и электрич. свойства. Рассмотрено применение I в произ-ве высоковольтных и ВЧ-кабелей и преимущества кабелей с защитной оболочкой из I и поливинилхлорида по сравнению с освинцованными. Описаны технология изготовления кабелей и перспективы применения в КТ новых изоляционных материалов: высокомолекулярного I, полученного при низких давлениях, бутилкаучука, фторуглеродных пластиков (политетрафторэтилена). С. Шишкин

64777. **Применение термопластичных электроизоляционных материалов для производства электрических кабелей на среднее напряжение и соответствующая арматура.** Фламан (Applications des isolants thermoplastiques à la fabrication des cables électriques à moyenne tension, et de l'appareillage correspondant. Flamand Ch. A.), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, 7, № 73, 40—50. Discuss., 50—51 (франц.)

64778. **Синтетические продукты, применяемые в голландской кабельной промышленности.** Хагеторн (Enkele synthetische produkten in het fabrikageproces van de Nederlandse kabelfabriek. Hagethorn N. E. M.), Electro-techniek, 1956, 34, № 11, 234—236 (голл.; рез. англ.)

Приведены характеристики высокополимеров поливинилхлорида, неопрена и полиэтилена, применяемых в кабельной пром-сти, а также УФ- и ИК-спектры пластификаторов (диоктифталата, трикрезилфосфата, дигексилсебацината). Описано применение спектрографии для анализа поливинилхлоридных композиций. Л. Песин

64779. **Применение изолированных полиэтиленом высоковольтных кабелей на химических заводах.** Рош (Application of polyethylene-insulated high-voltage cables in chemical plants. Rosch S. J.), Power Appar. and Systems, 1956, № 26, 824—829. Discuss., 830—834 (англ.)

Приведены литературные и эксперим. данные по свойствам полиэтилена (I) и его поведению в кабелях (К), применяемых в хим. произ-вах. Даны таблицы, показывающие поведение I при длительном воздействии хим. реагентов при различных т-рах, а также сравнительное поведение в жидких средах образцов К с изоляцией и защитной оболочкой из различных материалов (I, поливинилхлорид, резина, неопрен, бутилкаучук и др.). Рассмотрены вопросы прокладки и сращивания К с I, их электрич. свойства, короностойкость, рабочие т-ры. Для К с I изоляцией напряжением до 8 *кв* рекомендуется длительная рабочая т-ра 75°, для К от 8 до 15 *кв* — т-ра 70°. Для высоковольтных К допускается кратковременное повышение т-ры при перегрузках на 25—30°. В настоящее время в США производится ~270 тыс. *т* I в год, из них значительное кол-во идет для изготовления К. Дальнейшие работы по I имеют целью повышение его т-ры размягчения, причем эти работы ведутся по двум направлениям: 1) воздействие на I γ-излучения и изменение метода полимеризации, а также кол-ва и природы применяемого антиокислителя. Изоляция и защитные оболочки из I применяются для К телефонных, сигнальных устройств систем диспетчерского телеуправления, катодной защиты, для высоковольтных К на напряжение до 15 *кв*. Эти К могут прокладываться на воздухе, в подземных каналах, непосредственно в почве, а также внутри помещений. Изолированные I К могут иметь также защитную свинцовую или поливинилхлоридную оболочку. Приводится дискуссия. С. Шишкин

64780. **Поливинилхлорид в кабельной промышленности.** Бушар (Le chlorure de polyvinyle en câblerie électrique. Bouchard M.), Plast. inform., 1956, 7, № 132, Suppl. 29—30 (франц.)

Рассмотрены требования к кабельным электроизоляционным материалам. Приведена классификация специализированных марок поливинилхлоридного кабельного пластиката (ПКП). Дана оценка пластификаторам и стабилизаторам, рекомендуемым для изготовления ПКП. Приведено сравнение свойств ПКП резиновых кабельных материалов. Описана система контроля качества ПКП. Л. Песин

64781. **Заливка и герметизация (компаундами).** Ферт (Potting and encapsulation. Firth F. G.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 8, 125—127, 130, 132, 134, 136—137, 244, 246, 251, 253, 255—256, 262—263 (англ.)

Рассмотрены свойства мономерных смесей и готовых отвержденных смол; требования, предъявляемые к идеальным смолам для заливки электрооборудования; р-ции отверждения и структурные ф-лы отвержденных смол; применяемые для герметизации фенолформальдегидные, аллиловые, полиэфирные, акриловые, изоцианатные, силиконовые, полистирольные смолы, а также низкоплавкое силикатное стекло. Подробно описаны эпоксидные компаунды (К). Дана таблица основных свойств, применяемых для заливки сиропов на основе ряда перечисленных выше смол и готовых отвержденных смол, а также перечень употребляемых катализаторов. Приведены кривые зависимости вязкости заливочной эпоксидной смолы от т-ры; электрич. сопротивления композиций эпоксидной и тиоколовой смол от их соотношения, коэф. линейного расширения эпоксидной смолы от содержания различных наполнителей. Рассмотрены вопросы вязкости К и инертных и активных разбавителей, применяемых для ее снижения. Даны рекомендации по выбору наполнителей и пластификаторов для эпоксидных К, а также по выбору изоляционных материалов, которые должны применяться в сочетании с заливочными К. Описана технология заливки К методами вакуумирования и центрифугирования и сравниваются преимущества и недостатки обоих методов, а также процесс заливки индукционных катушек для зажигания. Рассмотрены перспективы применения заливочных К, разработка новых типов смол, автоматизация технологии заливки и т. д. С. Шишкин

64782. **Применение сварки при ремонте оборудования в промышленности пластмасс. Часть I, II.** Ричардсон (Maintenance welding in the plastics industry. Part I, II. Richardson L. D.) Plastics Technol., 1956, 2, № 10, 647—649, 665; № 11, 730—735 (англ.)

I. Обзор сварочных работ при восстановительном ремонте оборудования з-дов пластмасс.

II. Рассмотрены методы ремонта пресс-форм (стальных, чугунных, из бериллиевой бронзы и из сплава «Кирксайт») с применением сварки. Л. Песин

64783. **Сварка жесткого поливинилхлорида.** Моретти (Das Schweissen von Hart-PVC. Moretti A.), Z. Schweisstechnik, 1956, 46, № 9, 217—219 (нем.; франц.)

Приведены методы сварки (горячим воздухом, теплом, возникающим при трении, контактным теплом и ВЧ-токами) жесткого поливинилхлорида. Отмечено, что при сварке горячим воздухом применяют пистолеты, имеющие электрич. или газовый обогрев; приведены условия их работы, преимущества и недостатки. Б. Шемякин

64784. **Поливинилхлорид, как конструкционный материал в химическом машиностроении. Сварка жесткого поливинилхлоридного пластика.** Хагбарт (PVC som kemitekniskt konstruktionsmaterial: «svetsning av hård PVC. Hagbarth O. P.), Kemikaliefacket, 1956, 15, № 2, 34, 36, 38, 40 (шведск.)

Описаны методы сварки и контроль качества сварки. Л. Песин

64785. **Набивка пластмасс. Кюн** (Das Bedrucken von Kunststoffen. Kühn Walther), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 5, 261—263 (нем.)

Обзор методов набивки пластмасс (поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена и сарана). Л. Песин

64786 К. **Пластические массы. Марушка** (Plastické hmoty. Maruška Josef. Praha, SNTL, 1956, 262 s., il., 18,05 Kčs.) (чешск.)

64787 К. **Знаем ли мы пластмассовые материалы? Моустгор** (Kender vi plasticstofferne? Moustgaard Johanne. Teknol. Inst. Forl., 1956, 158 s., ill., 20,00 kr.) (датск.)

64788 К. **Полиэтилен. Рафф, Аллисон** (Polyethylene. Raff Rudolf August Victor, Allison James Boyd. New York — London, Interscience, 1956, xi, 551 pp., ill., 92 sh.) (англ.)

64789 К. **Полиэфиры и их применение. Бьоркстен, Тови, Харкер, Хеннинг** (Polyesters and their applications. Bjorksten Johan, Tovey Henry, Harker Betty, Henning James. New York, Reinhold; London, Chapman & Hall, 1956, VIII, 618 pp., ill., 80 sh.) (англ.)

64790 Т. **Изделия из слоистых материалов. Гетинаксы и текстолиты** (Schichtpresstoff-Erzeugnisse. Hartpapier Hartgewebe Typen). Стандарт ФРГ, DIN № 7735, 1956 (нем.)

64791 П. **Смолы, изготовленные из продуктов парового крекинга нефтяных фракций** (Resins prepared from steam cracked petroleum fractions) [Esso Research & Engineering Co., Formely Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 737525, 28.09.55

Описано получение смол полимеризацией нефтяных фракций парового крекинга при т-ре от —10 до 70° в присутствии в качестве катализатора галоидного соединения Al. Применяемые фракции имеют т. кип. 8ↄ—275° (в пределах ±10°) и содержат ⩽ 20% в-в с т. кип. < 130°, 20—60% циклич. и ациклич. олефинов и 10—20% диолефинов. Катализатором может быть твердый $AlCl_3$, также в виде р-ра в CH_3Cl или C_2H_5Cl или жидкой пасты в гексане или же р-р $AlBr_3$ в углеводороде. Катализатор удаляют из реакционной смеси, давая шламу осесть, и промывают водой и (или) NaOH, или осаждают метанолом и фильтруют. Р-р смолы очищают, отгоняя непрореагировавшие углеводороды и маслянистые полимеры, предпочтительно в вакууме при т-ре 200—300° в кубе и 2—10 *мм* рт. ст. или перегонкой с паром. Продукты имеют т. размяг. 90—120° и йодное число 60—100 (по Вийсу) и используются для произ-ва облицовочных материалов и как добавки к каучукам. Ю. Васильев

64792 П. **Способ гранульной полимеризации виниловых соединений. Хейуорд, Элли, Хоэнштейн** (Verfahren zur Perlpolymerisation von Vinylverbindungen. Haward Robert Nobbs, Elly Joyce, Hohenstein Walter Peter) [Styrene Products Ltd]. Пат. ФРГ 946922, 9.08.56

Способ состоит в том, что виниловые мономеры (стирол и его смеси с другими в-вами) полимеризуют в водн. суспензии в присутствии стабилизатора — тонкодисперсного нейтр. фосфата Ca, в котором вес. соотношение $CaO : P_2O_5 \geqslant 1{,}35$. Кол-во стабилизатора составляет 0,05—05 вес.% от смеси, а объемное соотношение мономер : вода составляет от 2 : 3 до 3 : 2 (лучше 1 : 1). Перед введением стабилизатора суспензию целесообразно выдержать при т-ре полимеризации в течение 10—45 мин. Стабилизатор получают осаждением (также непосредственно в реакционной смеси) суспензии $Ca(OH)_2$ (содержащей ⩽5%, лучше 1—2% CaO) фосфорной к-той при 80—100° или же осаждением р-ра соли Ca с конц-ией ⩽ 10% (лучше ~ 5%) растворимым фосфатом при 80—100°. Напр., 80 *г* безводн. $CaCl_2$ растворяют в 3 *л* дистил. воды, нагревают до 90° и в течение 1,5 часа вводят р-р 52,8 *г* Na_3PO_4 в 1 *л* воды; при осаждении периодически добавляют разб. NH_3, поддерживая pH 8—9. Смесь нагревают еще 30 мин. при 90°, фильтруют, промывают остаток и сушат 16 час. при 70°. Продукт имеет вес. отношение $CaO : P_2O_5 = 1{,}38$ и pH 1%-ной водн. суспензии в пределах 7—8. 220 *мл* стирола и 0,44 *г* перекиси бензоила смешивают с 220 *мл* воды при 90°, после диспергирования вводят 2,1 *г* стабилизатора, просеянного через сито 200 меш. После 12 час. полимеризации образуются твердые гранулы полимера. А. Казакова

64793 П. **Углеводородные полимеры, модифицированные меркаптанами. Бруэр, Хофферт** (Mercaptan modified hydrocarbon polymers. Breuer Frederick W., Hofferth Burt F.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 736723, 28.02.56

Вязкие и мягкие смолы получают при нагревании твердых хрупких смол (полистирола, полиметилстирола, смол, получаемых полимеризацией нефтяных фракций, богатых ненасыщ. углеводородами или смол из каменноугольного дегтя) в присутствии алкилмеркаптанов с 8—22 атомами C или ароматич. меркаптанов (тиофенола, *о*-, *п*-, *м*-тиокрезола и др.) и катализатора (серы, селена). Р-цию проводят при 100—200° в течение 24—72 час. Напр., смесь 75 вес. ч. углеводородной смолы, имеющей мол. в. 819 и т. размягч. 100° (по кольцу и шару), 250 вес. ч. додецилмеркаптана и 0,5 вес. ч. серы нагревают при 175° в течение 70 час. Получают 101 вес. ч. темной вязкой смолы с мол. в. 643 и содержанием серы 4,56%, которая может быть использована в качестве пластификатора. Л. Чернина

64794 П. **Способ получения эластичных высокомолекулярных веществ** (Procédé de préparation de substances élactiques à poids moléculaire élevé) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1094758, 24.05.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 4, 393—394 (франц.)]

Парафиновые углеводороды, содержащие > 40 атомов C, в частности продукты каталитич. гидрирования CO, хлорируют с облучением до присоединения 4—6 *г-атомов* Cl на 1 моль углеводорода, дехлорируют и полученные ненасыщ. углеводороды обрабатывают смесью CO и H_2, после чего гидрируют и отфильтровывают продукты р-ции, при необходимости разбавляя реакционную смесь р-рителем. Полученные продукты представляют собой твердые эластичные в-ва, вязкие в расплавленном состоянии. Введенные в твердые высокоплавкие парафины, они сообщают последним большую гибкость. Я. Кантор

64795 П. **Способ получения самоотверждающихся смол. Чапп** (Verfahren zur Herstellung von selbsterhärtenden Kunststoffen. Czapp A. Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 948558, 6.09.56

Способ состоит в том, что полимеризацию виниловых соединений (эфиров, нитрилов или амидов акриловой или алкилакриловых к-т) и отверждение полимеров, также содержащих наполнители, проводят в присутствии третичных аминов и перекиси бензоила, отводя тепло, выделяющееся в процессе полимеризации. В р-цию можно вводить также не полимеризующиеся в обычных условиях в-ва, напр., эфиры малеиновой к-ты. А. Жданов

64796 П. **Способ полимеризации низкомолекулярных алифатических галоидолефинов. Гёрриг, Ионас** (Verfahren zur Polymerisation von niedrigmolekularen aliphatischen Halogenolefinen. Goerrig Dieter,

Jonas Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 937919, 19.01.56

Способ полимеризации низкомолекулярных алифатич. галоидолефинов, согласно пат. ФРГ 935867, (РЖХим 1956, 63178), отличается тем, что электролиз фторолефинов или других ненасыщ. фторпроизводных осуществляют в присутствии одной или нескольких галоидированных (или пергалоидированных) карбоновых к-т. Электролиз можно производить также в присутствии солей (особенно щел. металлов) и карбоновых к-т, также в присутствии ангидридов к-т и инертных р-рителей или разбавителей (фтористых соединений). Полимеризацию даже при низких т-рах (до —30°) производят без давления или при очень небольшом избыточном давлении. Напр., смесь (в *г*): 7 CF_3COOH, 1 CF_3COOK, 2 $(CF_3CO)_2O$, 10 C_2F_4 и 10 C_2F_3Cl подвергают электролизу (катод Ag, анод Pt, поверхность каждого электрода 4 *см*²) при силе тока 0,01 *а*. Электролизер сообщается с атмосферой через холодильник и ртутный затвор и находится под давл. 3 *атм*. Т-ра электролита устанавливается около —30°. После 24 час. электролиза избыточные мономеры отгоняют, CF_3COOK отмывают, а CF_3COOH выпаривают. Получают 5 *г* неплавкого нерастворимого полимера с содержанием 64—64,5% F и 13,1—13,3% Cl, что соответствует мол. соотношению $3C_2F_4:2C_2F_3Cl$.

М. Альбам

64797 П. Способ получения сополимеров винилиденхлорида с повышенной текучестью. Бок (Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Mischpolymerisaten des Vinylidenchlorids. Bock Ernst-Günter) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 946087, 26.07.56

Способ отличается тем, что сополимеризацию проводят в эмульсии в присутствии 0,05—1,5 вес.% (от мономеров) полиалкиленгликолей с мол. в. 300—9000. Напр., смесь (в *кг*) 100 CH_2CCl_2, 25 CH_2CHCl, 200 воды, 0,875 перекиси бензоила, 0,625 полиэтиленгликоля с мол. в. 550 и 0,125 пальмитата Na нагревают в автоклаве при перемешивании и т-ре 55° в течение 35 час. Выход полимера составляет 74%. А. Казакова

64798 П. Полимеры акрилонитрила и способ их получения (Acrylonitrile polymers and process for making same) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 724851, 23.02.55

Смесь акрилонитрила (≥70%) с винил- или винилиденхлоридом, стиролом, метил-, α-метил- или *п*-метил-α-метилстиролом, винилнафталином, метилизопропенилкетоном, метил- или этилметакрилатом, метакрилонитрилом или винилацетатом полимеризуют в присутствии 0.1—2% регулятора — ненасыщ. димера α-метилстирола ф-лы $XYC_6H_3C(CH_3)=CH_2$, где X и Y — атомы H, галоида или алкильные группы с 1—3 атомами C. В качестве регулятора используют, напр. α-метилстирол или его замещ. в ядре *м*- или *п*-метил-, *п*-этил-, *п*-изопропил-, диметил-, хлор-, 3,4-дихлор-, хлорметил-, диэтил- или изопропилметилпроизводные. Полимеризацию можно проводить в блоке или водн. эмульсии с эмульгатором типа Na-соли дигексилового эфира сульфоянтарной к-ты, применяя в качестве катализаторов перекись бензоила, ацетилбензоила, *трет*-бутила, гидроперекись *трет*-бутила, *трет*-бутилпербензоат, H_2O_2, $(NH_4)_2S_2O_8$ или $K_2S_2O_8$. Я. Кантор

64799 П. Производство N-винилкарбазола. Никол, Кауфман, Миллер (Production of N-vinylcarbazole. Nicol D. Z., Kaufman M., Miller S. A.) [British Oxygen Co.]. Англ. пат. 718912, 24.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 9, 6654 (англ.)]

Катализатор (К) для полимеризации N-винилкарбазола (I) получают действием воздуха или O_2 на твердый I с высокоразвитой поверхностью. К выделяют растворением I, подвергшегося указанной обработке, в эфире; нерастворяющаяся часть является К. Неочищ. I, полученный, как указано в англ. пат. 438281 (Chem. Abstrs, 1936, 30, 2579), перегоняют в атмосфере N_2; т. кип. 190—192°/15 *мм*, т. пл. 62°. При нагревании I до 120° в течение 24 час. в атмосфере N_2 полимеризации не происходит, при нагревании до 120° с воздухом в запаянной трубке полимеризация наступает через 16,5 час., с O_2 — через 5 час. Неочищ. продукт р-ции, содержащий I, можно центрифугировать для удаления нерастворимой части (К и загрязнений), затем отогнать в вакууме под N_2 углеводород, служивший р-рителем; I перегоняют в атмосфере N_2 без фракционирования, собирая продукт с т. кип. 195°/15 *мм*, затвердевающий при 58—60°, который перекристаллизовывают из свежеперегнанного CH_3OH (6,5 ч. CH_3OH на 1 ч. I). Эту операцию проводят для полного удаления воздуха из I; при этом поддерживают небольшое избыточное давление N_2. После фильтрации в отсутствие воздуха кристаллы сушат в токе сухого N_2 при т-ре $< 40°$. Продукт имеет т. пл. 62° и полимеризуется при нагревании в запаянной трубке с N_2 в течение 7,5 час. при 120°. Если указанные выше операции проделывались в присутствии воздуха (вместо N_2), то полимеризация продукта, который также имеет т. пл. 62°, наступает в тех же условиях через 5 мин. Медленно полимеризующиеся продукты превращают в материалы, полимеризующиеся менее чем за 3 мин. при 120° и за ~ 5 мин. при 75°, подвергая эти в-ва действию воздуха в течение 20 час. при ~ 20°. Медленно полимеризующийся I применяют в произ-ве конденсаторов: бумагу пропитывают I и полимеризуют. И. Шалавина

64800 П. Термопластичные полимеры (Thermoplastic terpolymers) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 734913, 10.08.55

Светлые (прозрачные) полимеры, применяемые для формования, получают блочной полимеризацией смеси из 55—72 мол.% стирола, 1—30 мол.% акриловой к-ты и 9—27 мол.% акрилонитрила. Полимеризацию можно проводить в присутствии перекисного катализатора (перекиси *трет*-бутила) изотермически или ступенчато, начиная процесс при 90° и кончая при 180°. Точные соотношения компонентов определяются областью на диаграмме трехкомпонентной системы, приложенной к описанию патента. Я. Кантор

64801 П. Способ полимеризации ненасыщенных органических соединений. Барретт (Verfahren zur Polymerisation polymerisierbarer ungesättigter organischer Verbindungen. Barrett Gerald R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. ФРГ 943676, 24.05.56

Блочную полимеризацию ненасыщ. соединений (стирола или смеси его с малеиновым ангидридом) проводят в присутствии небольшого кол-ва (0,01—1%) в-ва ф-лы $R'CH=C(R'')NO_2$ (R′ — ароматич. радикал, R″—H или одновалентный углеводородный радикал), также в присутствии меркаптанов, напр. додецилмеркаптана. В качестве добавок используют, напр. β-нитростирол, 1-фурил-2-нитроэтилен или 1-(*о*-хлорфенил)-2-нитроэтилен, которые замедляют полимеризацию и позволяют получить низковязкие полимеры.

Р. Франкфурт

64802 П. Термопластичные композиции (Thermoplastic compositions) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 739524, 2.11.55

Композиция состоит из 2—20 ч. резиноподобного сополимера и 98—80 ч. полимера или сополимера винилхлорида, содержащего винилацетат или винилиденхлорид. Резиноподобный сополимер получают из 40—80% диолефинов с сопряженными связями (бутадиена, изопрена или пиперилена) и 16—20% моновинилпиридина (2-, 3- или 4-винилпиридина, 2-метил-5-винил-, 2-метил-6-винил-, 2-этил-4-винил- или 5-этил-2-винилпиридина). Композицию используют для изго-

товления труб, контейнеров, деталей машин и в электротехнике. Б. Киселев

64803 П. Пластические материалы (Polymeric plastic materials) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 728798, 27.04.55

Способ получения сополимеров простых винилалкиловых эфиров состоит в том, что смесь одного или нескольких винилалкиловых эфиров (алкил — CH_3, C_2H_5, *н-* и *изо*-C_3H_7, *н-*, *втор-* и *трет*-C_4H_9, *н-* и *изо*-C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, *н-* и *изо*-C_8H_{17}, 2-этилгексил, *н-* и *изо*-C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{18}H_{37}$) и 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена полимеризуют в водн. эмульсии или суспензии, р-ре или блоке в присутствии катализатора и (не обязательно) модификатора. В качестве эмульгаторов применяют щел., аммонийные и аминные соли жирных и смоляных к-т, алкил-, арил- и аралкилсульфаты и -сульфонаты, в качестве суспензирующих агентов — желатину, поливиниловый спирт, казеин, бентонит (при желании, вместе с небольшими кол-вами поверхностноактивных в-в — алкил-, арил- и аралкилсульфатов или -сульфонатов), в качестве катализаторов — перекиси каприлила, лаурила бензоила и *о,о'*-дихлорбензоила и α,α-азодиизобутиронитрил, а в качестве модификаторов — алкилмеркаптаны, ксантогендисульфиды и CCl_4. Сополимеры можно перерабатывать в волокно, пленки и пресскомпозиции и применять для покрытий и клеев. Я. Кантор

64804 П. Получение эпоксидных смол (Preparation of epoxy resins) [Devoe & Reynolds Co., Inc.]. Австрал. пат. 166890, 23.02.56

Эпихлоргидрин или дихлоргидрин глицерина нагревают с двуатомным фенолом (свободным от других реакционноспособных групп, кроме фенольных ОН-групп) в присутствии водн. едкой щелочи в кол-ве, достаточном для связывания хлора и < 20% (от готовой смолы) нерастворимого в воде органич. в-ва, являющегося р-рителем для эпихлоргидрина и образующего с готовой смолой смесь, которую можно промывать водой (с целью удаления соли и избыточной едкой щелочи) при более низкой т-ре, чем в случае смолы без р-рителя. После отмывки соли и избыточной щелочи смесь смолы с р-рителем нагревают для удаления воды. Я. Кантор

64805 П. Смолы. Хау, Тернер (Resinous compositions. Howe Brian R., Turner John H. W.) [The Distillers Co. Ltd.] Канадск. пат. 523943, 17.04.56

Способ получения эпоксидной смолы состоит в том, что новолачную смолу (из фенола, крезола, ксиленола и CH_2O) обрабатывают ненасыщ. алифатич. или циклоалифатич. углеводородом (пропиленом, изобутиленом, циклопентадиеном, метилциклопентадиеном или димерами и тримерами указанных соединений) и полученный модифицированный продукт этерифицируют галогенэпоксиалканом (эпихлоргидрином) или соединениями, образующими галогенэпоксиалканы в условиях р-ции. А. Казакова

64806 П. Способ производства синтетических смол. Болгар (Process for synthetic resin manufacturing. Bolgar L.). Англ. пат. 733068, 6.07.55

Смоляную к-ту конденсируют при т-ре > 120° с полиметилолкетоном (содержащим ⩾3 метилольных групп), полученным конденсацией 1 моля кетона (ацетона или его гомолога, алкен- или циклоалкенкетона, ароматич. или гидроароматич. кетона) не менее чем с 3 молями CH_2O, в присутствии окиси или гидроокиси 2-валентного металла в качестве катализатора. В качестве смоляной к-ты применяют: а) канифоль и другие природные смолы и получаемые из них к-ты; б) термообработанные природные смолы, в частности, пироабиетиновую к-ту; в) природные смолы обработанные окисью или гидроокисью 2- или 3-валентного металла; г) природные смолы, этерифицированные спиртами (глицерином) или продукты их взаимодействия с метилолфенолами, малеиновым ангидридом, стиролом или его производным, а также эфиры этих продуктов или их соли с 2- или 3-валентным металлом; е) модифицированные канифолью алкидные смолы, полученные из канифоли, фталевой к-ты или ее ангидрида и двуатомного спирта. До конденсации смоляную к-ту можно смешивать с животными и растительными маслами, напр., льняным маслом или штандойлем. Полученные смолы можно этерифицировать, напр., глицерином или пентаэритритом, модифицировать обработкой многоатомным спиртом и фталевой к-той или конденсировать с метилолфенолом, малеиновым ангидридом или стиролом. Смолы применяют для произ-ва лаков и пресскомпозиций. Приведен пример, в котором продукт конденсации CH_2O с ацетоном в присутствии $Ca(OH)_2$ нагревают с канифолью, этерифицированной глицерином. Я. Кантор

64807 П. Получение эфиров карбоновых кислот (Production of carboxylic acid ester) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 730599, 25.05.55

Способ состоит в том, что хлоругольный эфир алифатич. циклоалифатич. или ароматич. полиоксисоединения, напр. глицерина, пентаэритрита, гликоля или циклогександиола, смешивают с почти эквивалентным кол-вом алифатич., циклоалифатич., ароматич., аралифатич. или гетероциклич. поликарбоновой к-ты (щавелевой, янтарной, адипиновой, фталевой, гексагидрофталевой и терефталевой или их солей) и 1,7% (от веса к-ты) третичного амина или мелкоизмельченных Cu, Fe или Pd, и смесь нагревают при 90—160° до прекращения выделения CO_2. Так р-р Na-соли адипиновой к-ты обрабатывают при 100° в присутствии пиридина (катализатор) *бис*-хлоругольным эфиром 1,4-бутандиола, выпадают белые хлопья полиэфира. Я. Кантор

64808 П. Ароматические полиэфиры (Aromatic polyesters) [British Celanese, Ltd.]. Англ. пат. 734416, 3.08.55

Линейные полиэфиры получают, применяя наряду с другими соединениями также бифункциональные в-ва, содержащие третичную аминогруппу, в кол-ве, достаточном для введения в полиэфир до 1 вес.% N. Третичный амин нарушает кристаллич. структуру полимера и сообщает полимеру сродство к кислотным красителям. Исходными в-вами для получения полиэфиров являются: а) ароматич. дикарбоновые к-ты и гликоли или *бис*-β-оксиэтилпроизводные дифенолов; б) дифенолы и ароматич. дикарбоновые к-ты; в) 4-оксиэтилбензойная или 4-оксиэтоксибензойная к-та и ее 3-метил- или 3-хлорпроизводные. Третичные амины могут содержать третичную аминогруппу в цепи, связывающей функциональные группы, или в боковой цепи как, напр.; а) *бис*-(ω-оксиалкил)-алкиламины, -ариламины или -аралкиламины, в частности *бис*-(β-оксиэтил)-метиламин, -этиламин, -бензиламин или -анилин и (γ-оксипропил)-анилин; б) γ-диметиламинопропиленгликоль; в) *бис*-(ω-карбоксиалкил)-алкиламины, -ариламины или -аралкиламины; г) α-диметиламиноглутаровая к-та и α,α'-*бис*-(диэтиламино)-пимелиновая, -адипиновая и -пробковая к-ты. Поликонденсацию проводят при 180—360°; в случае образования летучего побочного продукта последнюю фазу процесса проводят при пониженном давлении. Катализаторами являются *п*-толуолсульфокислота, H_3PO_4, щел. металлы, щел. алкоголяты и Mg. Приведены примеры получения полиэфира конденсацией диметилтерефталата, этиленгликоля и N,N-ди-(β-оксиэтил)-анилина или поликонденсацией диэтилтерефталата, эти-

ленгликоля и диэтилового эфира *αα′-бис*-(диэтиламино)-пимелиновой к-ты. Я. Кантор

64809 П. Смолы. Уоктер (Resinous products. Wachter Joseph J.) [Canadian Westinghouse Co.]. Канад. пат. 509436, 25.01.55

Смесь 1 моля фенола и 1,15—1,35 моля CH_2O кипятят в водн. среде в течение 1,5—2,25 час. в присутствии катализатора 0,45—0,55% (от фенола) этилендиамина. Продукт р-ции вакуумируют при 100—150° и давл. 0,01—0,2 *ата*, после чего вводят летучий, смешивающийся с водой органич. р-ритель (этиловый спирт) и воду в кол-ве соответственно 40—180% и 10—100% от смолы. Для ускорения отверждения в смолу можно вводить 0,2—5% (или 0,5—1%) гидроокиси или карбоната щел. или щел.-зем. металла или бикарбоната щел. металла. В качестве катализаторов при получении смолы можно также использовать гексаметилентетрамин (1,15—1,35%), диметиламин (0,7—0,8%), метиламин (0,9—1,1%) или этиламин (1,4—1,6% от фенола). Р. Франкфурт

64810 П. Продукты конденсации дициандиамида и формальдегида и способ их изготовления (Dicyandiamide and formaldehyde condensation products and method for making the same) [Wolf & Co., J.]. Англ. пат. 736955, 14.09.55

Водорастворимую смолу получают при нагревании 1 моля дициандиамида не менее чем с 3,6 моля водн. формальдегида при pH > 7 и т-ре не выше т-ры кипения, до тех пор пока продукт конденсации не приобретет растворимость при большом разбавлении. Р-р можно высушивать распылением для получения твердой смолы. pH реакционной смеси изменяют добавлением буры, карбоната Na, среднего фосфата Na, разб. каустич. соды. Процесс конденсации можно начинать в нейтр. или слегка кислом р-ре, но до достижения нерастворимой стадии pH должен быть повышен до > 7. Смола в смеси с древесной мукой или со стеклянным волокном может быть использована для прессования; водн. р-р смолы может быть использован для покрытий, пропитки бумаги, кожи, пробки или древесины. Смола переходит в нерастворимое состояние при нагревании или добавлении катализатора — NH_4Cl, NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$ или кислого фосфата аммония. Смолу можно этерифицировать метанолом, этанолом, или бутанолом в присутствии H_2SO_4 или р-цией с диалкилсульфатом и NaOH. Эфиры растворимы в органич. р-рителях и используются для покрытий и пропитки. Б. Киселев

64811 П. Способ получения азотсодержащих продуктов конденсации. Рейбниц (Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte. Reibnitz Bruno v.) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 918712, 4.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7333 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 910475 (РЖХим, 1956, 81118).

Способ получения N-содержащих продуктов конденсации из моноуреинов отличается тем, что продукты р-ции уреинов и альдегидов нагревают в присутствии кислых в-в с высокомолекулярными алифатич. или циклоалифатич. соединениями, способными реагировать с названными продуктами и нерастворимыми или мало растворимыми в воде. Напр., диметилолглиоксальмоноуреин нагревают (2 час., 120°) в присутствии лед. CH_3COOH в N-метилпиролидоне со смесью спиртов, содержащих 12—14 атомов С, полученной восстановлением кокосового масла. Получают полупродукты для изготовления пластмасс, клеев, фармацевтич. и косметич. изделий. М. Альбам

64812 П. Полиамидная суспензия. Уиткофф (Polyamide suspensoid. Wittcoff Harold) [General Mills, Ins.]. Канад. пат. 511578, 5.04.55

Полиамид с мол. в. 1000—10 000 и COOH-числом от 1 до 100, полученный из полимеризованных полиеновых жирных к-т и алифатич. полиаминов (этилендиамина), суспензируют в воде, добавляя к последней необходимое кол-во щел. в-в, образующих соли с кислотными группами полиамида; образующиеся солевые группировки стабилизируют суспензию. Подобные суспензии можно совмещать с отрицательно заряженными или нейтр. латексами других полимеров, напр., с латексом НК. А. Казакова

64813 П. Способ получения полиуретанов и их производных. Шлак (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und deren Derivaten. Schlack Paul) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 913823, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3747—3748 (нем.)]

Жидкие или растворенные в органич. р-рителях соли аминоалкиловых эфиров хлормуравьиной к-ты ф-лы $ClC(=O)XRNH(R')\cdot HY$ (R — 2-валентный углеводородный остаток, также содержащий гетероатомы или гетерогруппы, R′ — H или алкил, также с индифферентными заместителями, X — O или S, Y — анион сильной к-ты) обрабатывают в водн. среде при энергичном перемешивании в-вами, связывающими к-ту, и продукты р-ции при необходимости дополнительно обрабатывают ди- или полифункциональными соединениями. В р-цию также можно вводить соли органич. к-т с большим углеводородным радикалом, а также другие дифункциональные в-ва. Напр., соль 1-бутансульфокислоты и ε-аминоамилового эфира хлормуравьиной к-ты, растворенную в хлороформе, обрабатывают р-ром K_2CO_3 при 0—30°. Другими исходными в-вами служат солянокислый ε-аминоамиловый эфир хлормуравьиной к-ты (т. пл. 70—75° с разл.) и N-метил-5-аминопентанол-1; р-цию в этом случае проводят в метиленхлориде. Полимеры применяют для произ-ва пленок, волокна, формованных изделий. Р. Франкфурт

64814 П. Полиуретаны из пиперазинов. Уитбеккер (Polyurethanes from piperazines. Witthecker Emerson L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2731445, 17.01.56

Высокоплавкие полимеры с т. пл. $>200°$, а также волокно и пленки на их основе получают из полиуретанов с элементарным звеном ф-лы $[-C(=O)-NCH(R)CH(R)N[CH(R)CH(R)]COOArO-]_n$ (*n* — целое число, OArO — группа, полученная из остатка диоксиароматич. углеводорода с 6—16 атомами C, в которой наиболее короткая цепь, соединяющая две OH-группы, содержит $\geqslant 3$ атомов C одного кольца; R — H или CH_3). В частности, Ar может быть остатком ди-(оксифенил)-2,2-пропана, гидрохинона, 4,4′-диоксидифенила или 1,4-диоксинафталина. Напр., к 0,2 моля гексагидрата пиперазина в 50 *мл* воды при т-ре $< 10°$ добавляют одновременно р-р 0,48 моля NaOH в 90 *мл* воды и р-р 0,48 моля фенилхлорформиата в 50 *мл* эфира. Осадок отделяют и сушат. Неочищ. N,N′-дикарбофеноксипиперазин (I) имеет т. пл. 168—178° (перекристаллизованный из смеси 200 *мл* бзл. и 700 *мл* сп., т. пл. 178—180°). I нагревают с небольшим избытком ди-(оксифенил)-2,2-пропана в присутствии 0,28 вес.% C_6H_5OLi в течение 6 мин. при 218°, 1 час при 259° и обычном давлении и 1,3 часа при 259°/3 *мм*. Слегка окрашенный полиуретан имеет характеристич. вязкость 0,24 и т. пл. 230°. Аналогичный полимер получают из пиперазин-1,4-дикарбонилхлорида (из фосгена и пиперазина в присутствии триэтиламина в среде хлф. и толуола, т. пл. 153—156°). Б. Киселев

64815 П. Способ получения поливинилацеталей, содержащих сульфогруппы. Штарк, Лангбейн (Verfahren zur Herstellung sulfosäuregruppenhaltiger Polyvinylacetale. Starck Werner, Langbein

Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 947114, 9.08.56

ОН-содержащий полимер, обрабатывают ненасыщ. альдегидами и сернистой к-той. Напр., 4,5 вес. ч. поливинилового спирта (K_w—70) растворяют в 45,5 вес. ч. воды, вводят 3,5 вес. ч. кротонового альдегида и 3,5 вес. ч. SO_2 и постепенно нагревают при перемешивании до 65—70°. Смесь сначала становится очень вязкой, но затем несколько разжижается. После 3 час. нагревания при 65—70° удаляют под вакуумом (100 *мм* рт. ст.) избыточную SO_2 и $\sim$5 вес. ч. воды, остаток охлаждают, нейтрализуют 25%-ным NaOH и фильтруют. Получают 60 вес. ч. водн. 20-ного р-ра Na-соли поливинилбутиральсульфокислоты. Полимеры применяют в текстильной пром-сти, в качестве загустителей, защитных коллоидов, клеев и для антистатич. обработки. А. Казакова

64816 П. Способ получения органосиланолов, органосилоксанов или полисилоксанов. Клазен (Verfahren zur Herstellung von Organosilanolen oder Organosiloxanen bzw. Polysiloxanen. Clasen Hermann) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 941286, 4.10.56

Органосиланолы или органосилоксаны получают действием HgO или Ag_2O на силаны, содержащие связь Si — H или Si — Si по схеме Si — H + HgO → Si — — OH + Hg или Si—Si + HgO → Si—O—Si + Hg. Окисление силанов происходит быстро при $\sim$20°. Скорость экзометрич. р-ции окисления можно регулировать охлаждением или разбавлением; обычно р-цию ведут при —80°, что исключает дальнейшую конденсацию силанолов. Заместителями в силанах могут быть алкилы, алкоксигруппы или атомы Cl, может присутствовать также еще атом H (в этом случае образуются силандиолы). Преимущества метода: 1) нет выделения H_2, как при щел. гидролизе; 2) не требуется подкисления и извлечения эфиром и 3) процесс не сопровождается конденсацией, как в случае щел. гидролиза. 5 *г* диэтилсилана (I) растворяют в 125 *г* толуола и прибавляют по частям 24,7 *г* красной HgO (II). Р-ция идет при незначительном подогревании, причем выпадает коричневый аморфный осадок. После многочасового кипячения с добавкой толуола выделяют 22,3 *г* Hg и 0,5 *г* HgO. Р-р фракционируют и выделяют 5,5 *г* светлого масла с т. кип. 220—240° (выход 95%), перерабатывающегося в эластомер с хорошими свойствами, который имеет низкие диэлектрич. потери, высокое сопротивление, высокое пробивное напряжение и гидрофобность. 5 *г* I растворяют в 125 *г* CCl_4 и добавляют 24,7 *г* II. После 48 час. встряхивания и 3 час. кипячения с добавкой 40 *г* CCl_4 смесь оставляют на ночь. Появившийся над жидкостью слой кристаллов диэтилсиландиола отделяют (т. пл. 94—95°). При нагревании кристаллы дают масло. Л. Макарова

64817 П. Получение силоксановых смол. Кларк (Verfahren zur Herstellung von Siloxanharzen. Clark Harold Arthur) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 897626, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5670 (нем.)]

Силоксановые смолы ф-лы (I) и $R_nSiO_{(4-n)/2}$ получают гидролизом и конденсацией смеси соединения ф-лы (II) и соединения ф-лы R_nSiCl_{4-n}. В молекуле

$$(CH_3)_a(X_{3-a})Si{-}CH_2{-}\left[Si(CH_3)_c(X_{2-c}){-}CH_2\right]_x{-}Si(CH_3)_b(X_{3-b}) \qquad \text{I } X=\tfrac{1}{2}O;\quad \text{II } X=Cl$$

II содержится 3—6 атомов Cl, а отношение числа атомов Cl в смеси к числу атомов Si равно 1,8—3. В ф-лах *a*, *b*, *c* и *x* имеют значение 0—2, $1 < n < 2$ и R-алкил и (или) моноциклич. арил. Для р-ций применяют $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3 и соединения ф-лы II с 2 атомами Si — дисиланалканы, с т. кип. 177—195°, трисиланалканы и тетрасиланалканы с т. кип. 110—180°/10 *мм*. Смолы с 1,3—1,5 атомами O на 1 атом Si используют для прессматериалов, а смолы с 0,9—1,4 атомами O на 1 атом Si применяют для теплостойких покрытий. Ю. Васильев

64818 П. Смолы (Resin compositions) [Levey Co., Inc., F. H.]. Англ. пат. 728079, 13.04.55

Смолы со свободными СООН-группами получают взаимодействием нерастворимых в воде термореактивных смол с сополимерами стирола и неполного эфира полимеризующейся ненасыщ. поликарбоновой к-ты. Р-цию проводят в неводн. среде в присутствии спирта (бутанола) или соединения с алкильной группой. Вместо последнего можно применять алкилированную термореактивную смолу. В качестве исходных термореактивных смол применяют меламино-, триазино- или мочевиноформальдегидные смолы, которые могут быть бутилированы, и термореактивные алкидные смолы или их смеси, а в качестве второго компонента — сополимеры стирола с неполным *втор*-бутиловым эфиром малеиновой, итаконовой или фумаровой к-ты. Полученные смолы способны образовать эмульсии, которые могут содержать в диспергированном виде пигменты (в отсутствие или в присутствии диспергатора-сульфированной фенолформальдегидной смолы) и могут быть стабилизированы нейтр-цией свободных СООН-групп посредством NH_4OH, NaOH, первичного или вторичного амина. Эмульсии могут также содержать сополимеры акрилонитрила с бутадиеном или винилхлоридом, поливинилиденхлорид или найлон, эмульгатор и гидрофобное в-во. Эмульсии применяют в качестве вспомогательных в-в в текстильной пром-сти. Я. Кантор

64819 П. Производство гранул из полимеров и смол (Manufacture of polymer-resin granules) [National starch Products, Inc.]. Англ. пат. 723640, 9.02.55

Гранулы нерастворимых в воде полимеров (синтетич. смол или эфиров целлюлозы) с мол. в. $\geqslant$10 000, содержащие равномерно диспергированную в них нерастворимую в воде природную или синтетич. смолу с мол. в. $<$ 10 000, получают суспензированием гранулированного полимера в воде, содержащей суспензирующий агент (поливиниловый спирт, $MgCO_3$) и смешением суспензии со смолой в присутствии нерастворимого в дисперсионной среде в-ва, являющегося р-рителем для полимера и смолы (этилацетата, хлф., толуола, винилацетата, метилакрилата, винилиденхлорида). В том случае, когда полимер представляет синтетич. (полимеризационную) смолу, 2-ю смолу можно вводить в любой стадии гранульной полимеризации, прерывая в этой стадии процесс полимеризации и используя оставшийся мономер в качестве р-рителя или добавляя соответствующий р-ритель. При этом вместе со смолой можно вводить в реакционную смесь пластификатор (дициклогексилфталат). Гранулированные эфиры целлюлозы получают смешением р-ра эфира с водой в присутствии суспензирующего агента. Исходными полимерами являются поливинилацетат, -хлорид, -бутират, -формиат, полиметилметакрилат, полистирол, сополимеры метилакрилата с винилиденхлоридом, поливинилацетали, этил-, ацетил- и нитроцеллюлоза. В качестве 2-й смолы применяют гидрированные полимеризованные, или этерифицированные (напр., пентаэритритом) природные смолы (канифоль), кумароновую смолу, копал, политерпены (α-пинен), алкидные смолы, хлорированный дифенил, модифицированные канифолью и малорастворимые фенольные смолы, производные малеиновой к-ты и канифоли, смолы конго, дамара, макассар, каури, элеми, манила и др. Получен-

ные гранулы применяют в качестве клеев (для изготовления картонных контейнеров для молока и в переплетном деле), а также в качестве покрытий и для формования. Я. Кантор

64820 П. Способ и приспособление для отливки пленок и пластин. Братринг (Verfahren und Vorrichtung zum Gießen von Folien und Platten. Bratring Kurt). Пат. ФРГ 918411, 27.09.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 21, 4966 (нем.)]

Отливку пленок и пластин из нитро-, формил- или ацетилцеллюлозы проводят выливанием образующих пленку (и содержащих воск) р-ров на поверхность жидкостей, способных по меньшей мере частично растворять р-ритель из пленкообразующих р-ров. Такими жидкостями являются конц. р-ры солей неорганич. к-т или органич. к-т, напр. $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, лактат или ацетат Ca, $NaHSO_3$, также содержащие загустители, напр. желатину, растворимое стекло или отработанный сульфитный щелок. Удаление образующейся пленки из жидкости осуществляют с помощью рамы, погруженной в жидкость и снабженной шпеньками, препятствующими соприкосновению рамы с образующейся пленкой. Ю. Вендельштейн

64821 П. Состав для литья. Молтер, Швейцер (Casting compositions. Moelter Gregory M., Schweizer Ernest). Канадск. пат. 509576, 25.01.55

Состав для отливки пленок, легко снимаемых с поверхности, содержит этилцеллюлозу, растворенную в смеси толуола и спирта. В р-ре находится 0,1—5 вес.% (от этилцеллюлозы) белков соевого масла, содержащих 65% лецитина и 35% масла. А. Казакова

64822 П. Способ получения кровельного материала. Филипсон (Taktäckningsmaterial och förfarande för dess framställning. Philipson E. F.). Шведск. пат. 149189, 15.03.55

Способ получения кровельного материала в виде полос или кусков пропитанного битумом картона отличается тем, что кровельный материал содержит под битуминозным поверхностным слоем промежуточный слой, состоящий из пленки, труднопроницаемой для воздуха, влаги и битуминозных в-в. В. Пахомов

64823 П. Полиакрилонитрил, стабилизированный оксиэтилформамидом и ацетамидом (Acrylonitrile polymers stabilized with certain hydroxyethyl formamides and acetamides) [Dow Chemical Co.] Англ. пат. 739646, 2.11.55

Полиакрилонитрил или сополимеры акрилонитрила с метилакрилатом или изобутиленом, применяемые для изготовления волокна, пленок и прессматериалов и содержащие $\geqslant 60\%$ акрилонитрила, стабилизируют введением 2—20% соединения ф-лы $HOC_2H_4N(X)C(У)=O$, где X — метил, этил или 2-оксиэтил, У—H или метил. В частности, для стабилизации применяют N-(2-оксиэтил)-N-метилформамид, N-(2-оксиэтил)-N-этилформамид, N,N-ди-(2-оксиэтил)-формамид и соответствующие ацетамиды. Стабилизатор вводят, напр., в ацетоновый р-р сополимера. Б. Киселев

64824 П. Способ получения изделий из пластмасс, имитирующих перламутр. Мак-Эллиготт (Process for producing pearlescent plastic articles. McElligott Edward M.) [Canadian Battery and Bonalite Co.]. Канад. пат. 511543, 5.04.55

Несколько взаимно несовмещающихся композиций, имитирующих перламутр, пластицируют в червячном прессе и выдавливают в виде стержня, который скручивают в виде уложенных один на другой витков; форма витков примерно соответствует конфигурации прессформы. Заготовку затем укладывают в форму и прессуют. А. Казакова

64825 П. Способ регулирования усадки пленки из кристаллического сополимера винилиденхлорида. Лаури, Шефер (Method of preshrinking crystalline vinylidene chloride copolymer film. Lowry Robert D., Schaefer Hugo L.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 513690, 14.06.55

Ориентированную пленку, находящуюся под небольшим натяжением, непрерывно пропускают по четырем валкам, расположенным так, что любая точка не может одновременно касаться двух валков. По крайней мере второй и третий валки имеют т-ру 93—130°; первый валок имеет т-ру 20—105°, но более низкую, чем второй, а четвертый — т-ру 20—110°, но более низкую, чем второй и третий валки. Все валки имеют одинаковую или равномерно снижающуюся окружную скорость, изменение которой пропорционально величине усадки пленки. Поверхность охвата валков пленкой и скорость ее движения таковы, что общее время контакта пленки составляет 1,5—20 сек. В частности, валки последовательно имеют т-ру 20—85°, 102—126°, 121—130° и 99—121°, причем окружные скорости третьего и четвертого валка составляют соответственно 96% и 92% окружной скорости каждого из первых двух валков. Время контакта пленки составляет 2—6 сек. А. Казакова

64826 П. Способ изготовления теннисных и других мячей. Гой (Verfahren zum Herstellen von Tennis- oder ähnlichen Spielbällen. Goy R. S.) [Dunlop Rubber Co. Ltd]. Пат. ФРГ 943255, 17.05.56

Способ изготовления мячей, имеющих надутое воздухом ядро, обтянутое покрышкой из ткани с начесом, состоит в применении пряжи или ровницы из ворсуемого материала, причем пряжа может содержать до одной трети полиамидных, полиэфирных, а также ацетилцеллюлозных волокон. На одну сторону пряжи после вытяжки наносят клей. Противоположную сторону ворсуют, пряжу плотно наматывают на мяч, и прессуют, нагревая мяч 10 мин. в прессформе до 110°. Опрессованные мячи 40 мин. обрабатывают в мельнице в 10%-ном р-ре олеата Na для обваливания поверхности, промывают и опрессовывают еще раз. Перед опрессовкой можно пропитать оболочку водн. дисперсией полиметилакрилата. Ю. Васильев

64827 П. Теплообменник (Heat-exchanger) [C. D. Patents, Ltd]. Англ. пат. 723867, 16.02.55

Способ изготовления теплообменника состоит в том, что из угольных плит, имеющих желобки, собирают блок, который зажимают между плитами, вакуумируют в течение 1 часа и пропитывают в жидкой смоле под давл. 7 *кГ/см²* в течение 2 час. Давление затем постепенно снимают и высушивают блок. В процессе сушки давление на зажимные плиты повышают до 28—35 *кГ/см²*. Для пропитки может быть использована смола на основе анакардового масла, содержащая в качестве катализатора 10% диэтилсульфата. Для снижения вязкости и улучшения пропитки смолу нагревают перед пропиткой до 70°. Для отверждения смолы нагревают пропитанный блок в печи по 24 часа при 80, 120 и 150°. Для пропитки может быть также использована смола, полученная нагреванием смеси равных кол-в фурфурола и фурфурилового спирта с 0,1—0,2 вес.% 1 н. H_2SO_4. Смолу нейтрализуют 1 н. щелочью, охлаждают, нагревают под вакуумом для отгонки воды и подкисляют, вводя 0,1—0,2% 1 н. H_2SO_4. Смолу отверждают при нагревании в течение 9 час. при 80° и затем 3 час. при 150°. Б. Киселев

64828 П. Способ получения термопластичных пенопластов (Method for cellular thermoplastics) [L'Equipment Menager et Industriel, «E. M. I.»]. Австрал. пат. 167135, 15.03.56

Термопластичный виниловый полимер, каучук или другой термопластичный материал смешивают с двумя (или более) отдельно диспергированными в инерт-

ных средах агентами набухания, один из которых представляет органич. или неорганич. нитрит, а другой — NH_4-соль органич. или неорганич. к-ты, и вспенивают смесь. Я. Кантор

64829 П. Способ получения катионообменных смол. Кресман, Тай (Verfahren zur Herstellung von Kationenaustauschharzen. Kressman Theodore Roger Ernest, Tye Frank Laurence) [Permutit A.-G.]. Пат. ФРГ 947206, 9.08.56

Пространственный, содержащий галоидметильные группы, сополимер этиленовых производных в набухшем состоянии обрабатывают PCl_3 в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса и гидролизуют продукты р-ции. Напр., 100 *г* гранулированного сополимера стирола с 4% дивинилбензола подвергают набуханию в 220 *мл* хлорметилового эфира в течение 20 мин. при ~ 20°, вводят 300 *мл* этиленхлорида, перемешивают, добавляют 60 *г* порошкообразного безводн. $AlCl_3$, перемешивают 2 часа при охлаждении, смесь выливают в воду, промывают гранулы и высушивают при 80°. 50 *г* хлорметилированного полимера подвергают набуханию в 100 *мл* нитробензола, вводят 100 *г* безводн. $AlCl_3$ и 200 *г* PCl_3 и выдерживают смесь 48 час. при 35°. Твердую смолу отфильтровывают, остатки нитробензола отгоняют с водяным паром и гидролизуют смолу нагреванием при 70° с 10%-ным р-ром щелочи в течение 20 час. Катионообменная способность смолы для Na/H-обмена составляет 51,2 *г* CaO на 1 *л*.

А. Казакова

64830 П. Получение гранулированных анионообменных смол. Лундберг (Production of beaded anion exchange resins. Lundberg Lennart A.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 519373, 13.12.55

Водный сироп частично конденсированной смолы, способной отверждаться в нерастворимый в воде анионит, в частности водн. сироп продукта конденсации полиалкиленполиамина с эпихлоргидрином или гуанидина, меламина и CH_2O, диспергируют в не растворяющей смолу инертной органич. жидкости с т. кип. $\geqslant$ 70° и плотностью, равной плотности водн. сиропа (напр., в хлорированном углеводороде), в присутствии катионоактивного диспергатора (четвертичной аммониевой соли или соли оксиалкиламина, содержащих алкильную группу с 8—18 атомами С), нагревают дисперсию до т-ры желатинизации смолы и отверждают образовавшиеся гранулы. Я. Кантор

64831 П. Способ получения клеящих пленок на основе мочевинной смолы (Verfahren zur Herstellung von Harnstoffharz-Leimfilmen) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 929570, 30.06.55

Способ состоит в том, что мочевину конденсируют с CH_2O, также в присутствии других, конденсирующихся с CH_2O в-в, в продукт конденсации вводят отвердитель, действующий при повышенной т-ре, и пропитывают полученным р-ром пористый носитель (бумагу) или покрывают термопластичную пленку. Материал вначале сушат при т-ре ниже т-ры склейки, напр. при 50—80°, постепенно ее повышая, и заканчивают сушку при т-ре выше т-ры склейки, напр. при 110—160°. Для получения клея мочевину конденсируют с CH_2O или другими моно- или полифункциональными альдегидами сначала в нейтр. или щел. среде и затем в кислой среде, вводя в р-цию такие в-ва, как NH_3, $NaHSO_3$, дополнительное кол-во мочевины или тиомочевину, дициандиамид, биурет, амины, фенол, ацетанилид, а также пластификаторы — многоатомные спирты (глицерин) или производные фталевой к-ты. В качестве отвердителей для смолы применяют Mn-, Zn-, Al- или Mg-соли α-галогенированных жирных к-т, свободные к-ты, органич. в-ва, отщепляющие галоидоводород при нагревании с образованием двойной связи, напр. Na-соль β-бромгидрокоричной к-ты, соли NH_4 и его производных (исключая соли сильных к-т) и другие в-ва. Напр., 73 вес. ч. 37%-ного CH_2O подкисляют 0,9 ч. 1 *М* H_3PO_4, вводят 0,8 ч. 3 *М* NaOH до pH 8, растворяют 27 ч. мочевины и нагревают смесь при 95°. После снижения pH до 7 вновь вводят 0,08 ч. 3 *М* NaOH, нагревают 10 мин. при 95°, охлаждают до 85°, вводят 0,7 ч. 3 *М* H_3PO_4 до pH 4—4,2. Смесь выдерживают 30 мин. при 85°, пока вязкость не возрастет в 2 раза, быстро вводят 1,1 ч. 3 *М* NaOH до pH 7 и охлаждают. Получают 103 ч. вязкого р-ра, в который вводят 5 ч. 20%-ного р-ра хлорацетата Na и пропитывают им пористую бумагу, которую сушат в токе горячего воздуха, подаваемого противотоком в сушилку с т-рой 150°. К. Беляева

64832 П. Опрессовка пропитанных катушек. Тригг (Molding of resin treated coils. Trigg Warren M.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 512592, 3.05.55

Электрическую катушку завертывают в оболочку из волокнистого материала, помещают в эластичную форму необходимых размеров, которая имеет отверстия для выводных концов, внутрь оболочки вводят инжектирующее устройство, с помощью которого заливают катушку жидкой полимеризующейся смолой. Форму опрессовывают, одновременно пропуская через катушку электрич. ток, нагревающий смолу, которая переходит при этом в твердое состояние. А. Казакова

64833 П. Газопроницаемое покрытие для сухих элементов. Гелардин (Gas-permeable coating for dry cell flashlight battery. Gelardin Benjamin). Канад. пат. 517269, 11.10.55

Цинковый контейнер сухого элемента имеет на внешней поверхности газопроницаемое двуслойное покрытие толщиной 0,025—0,25 *мм*. Слой, соприкасающийся с Zn, состоит из нитроцеллюлозы и имеет толщину 0,075 *мм*. Наружное покрытие толщиной 0,05 *мм* состоит из этилцеллюлозы. А. Казакова

64834 П. Способ и аппарат для полимеризации жидких, олефиновых, ненасыщенных соединений (Process for polymerizing liquid olefinically unsaturated compounds, apparatus therefor, and the resulting polymers) [Naamlooze Vennotschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 721345, 5.01.55

Аппарат для эмульсионной полимеризации жидких, олефиновых, ненасыщ. соединений, проходящих в виде капель из распределительного устройства через водн. фазу, состоит из вертикальной колонны, имеющей наверху расширенную конусообразную часть. Низ и верх колонны соединены между собой линией для рециркуляции с насосом. В расширенной верхней части имеется цилиндрич. перегородка или горизонтальная направляющая плита, чтобы обеспечить желательный поток перекачиваемой фазы. Е. Хургин

64835 П. Радиационный нагревательный аппарат. Манселл (Radiant heating apparatus. Mansell L. H.). Англ. пат. 726188, 16.03.55

Аппарат для полимеризации имеет радиационные нагреватели, состоящие из излучающих стержней, находящихся в желобообразных рефлекторах, и подвижного экрана, который вводят между нагревателем и проходящим на конвейере материалом для предохранения последнего от перегрева, в случае остановки конвейера. Е. Хургин

64836 П. Устройство для получения полых изделий из термопластичных масс. Венус (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Hohlkörpern aus wärmeformbarer Masse. Venus Wilibald) [Hahn & Kolb, Werkzeugmaschinen und Werkzeuge]. Пат. ФРГ 937078, 29.12.55 [Kunststoffe, 1956, 46, N 7, 332 (нем.)]

Пластик из литьевой машины подают в форму, которая имеет внутри передвигающуюся трубку, отделяющую внутреннюю часть формы от внешней. После за-

полнения внутренней части формы в последнюю вводят трубку, которая проходит через отверстие в плунжере литьевой машины и запирает литник. Трубку, находящуюся в форме, отводят таким образом, что внутренняя часть формы, заполненная пластиком, приобретает сообщение с внешней частью, и вдувают в форму воздух (через трубку, запирающую литник), в результате чего пластич. масса прижимается к стенкам формы и образует полое изделие. Приведен чертеж устройства. М. Альбам

См. также: Раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Физ. св-ва 63704, 63709, 63710, 63720. Полимеризационные смолы 63017, 63706, 63722, 63728, 63732, 63734—63737. Эпоксидные смолы 64839. Кремнийорганич. полимеры 63702. Применение 64841, 64842, 64844, 64849, 64850, 64856, 64861, 64863, 64875, 65136. Техника безопасности 65356.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

64837. **Новости лакокрасочной промышленности на немецкой промышленной выставке в Ганновере. Флемминг** (Nouveautés pour l'industrie des peintures à la Foire industrielle allemande de Hanovre. Flemming H. W.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 9, 780—783 (франц.)

Краткий обзор экспонатов выставки 1956 г. (лакокрасочные продукты, аппаратура). Б. Брейтман

64838. **Успехи промышленности органических покрытий. Прейсс** (Continued advances characterize the organic finishing industry. Preuss H.), Organ. Finish., 1955, **16**, № 1, 6—15 (англ.)

Краткий обзор развития лакокрасочной пром-сти и научных исследований в области лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий в США за 1954 г. Описаны достижения по подготовке и очистке поверхности перед окраской, усовершенствования в области окраски распылением, обливанием, валиками, новые виды сырья для изготовления ЛКМ, новые виды ЛКМ, покрытия для спец. целей — защитные, термостойкие, антибиотики и др., декоративные покрытия, обмазки, служащие для защиты отдельных участков поверхности при окрашивании распылением, составы для удаления лакокрасочных покрытий, методы испытаний ЛКМ и покрытий, мероприятия по технике безопасности и оздоровлению условий труда. Библ. 64 назв. М. Гольдберг

64839. **Новые синтетические смолы и производные.—** (New synthetic resins and derivatives.—), Paint Technol., 1955, **19**, № 211, 137—140 (англ.)

Обзор патентов по стиролизации масел, алкидов и жирных к-т, стиролизации изомеризованного каучука, по приготовлению коррозионностойких травящих грунтов на основе эпоксидных смол и фосфорной к-ты, низкомолекулярных сополимеров соединений винилового и малеинового типа, по повышению эффективности окислительно-восстановительной полимеризации. М. Гольдберг

64840. **Провода, эмалированные полиамидно-резольным лаком. Привезенцев В. А., Майефис И. М., Антонова Э. Р.,** Тр. н.-и. ин-та кабельной пром-сти, 1956, вып. 1, 51—71

Разработан лак для проводов на основе полиамидной и резольной смол. Пленка лака имеет высокую механич. и электрич. прочность и эластичность. М. С.

64841. **1,2,6-гексантриол в алкидных смолах. Тесс, Харлайн, Мика** (1,2,6-hexanetriol in alkyd resins. Tess Roy W., Harline Richard D., Mika Thomas F.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 3, Part 1, 374—378 (англ.)

Показана возможность применения 1,2,6-гексантриола (I) в алкидных смолах, модифицированных различными маслами — соевым, дегидратированным касторовым (ДКМ) и маслом кокосовых орехов. Для сравнения были взяты широко применяемые алкиды на глицерине. Замену глицерина производили в одних случаях, исходя из эквивалентного расчета, в других случаях — при постоянном содержании фталевого ангидрида изменяли молярное соотношение реагентов. Исследование процесса этерификации показало, что т-ра 230° является предпочтительной при получении алкидов на I, скорость этерификации приблизительно равна скорости этерификации алкидов на глицерине. По сравнению с глифталевыми алкиды на I менее вязки, медленнее высыхают, образуют более мягкие, но более гибкие пленки. Последнее свойство позволяет комбинировать алкиды на слабо полимеризованном ДКМ с большим кол-вом мочевиноформальдегидных смол; такие пленки прекрасно сохраняли гибкость и цвет в процессе обычного старения или старения в условиях теплового воздействия. Применение I в алкидах на слабо полимеризованном масле кокосовых орехов также дало возможность получать пленки с хорошей гибкостью и положительно влияло на стойкость алкидов в сочетаниях с мочевино- и меламиноформальдегидными смолами. При испытаниях в атмосферных условиях белых эмалей воздушной сушки, полученных из алкидов на соевом масле средней степени полимеризации, установлено, что замена глицерина на I приводила к получению более мягких пленок, лучше сохранявших блеск и более стойких против растрескивания и меления. Б. Шемякин

64842. **Защитные лаки на основе сополимеров винилиденхлорида с акрилонитрилом. Ризе** (Schutzlacke auf Basis von Vinylidenchlorid — Acrylonitril — Copolymeren. Riese W.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 11, 411—412 (нем.)

Из большого числа лакокрасочных материалов для защиты танкеров во время перевозки грузов пригодными оказались только три продукта — виниловые смолы, полисульфидный каучук и сополимер винилиденхлорида с акрилонитрилом (I). Защитные лаки на основе этих исходных материалов были испытаны в виде покрытий толщиной 150 μ в условиях продолжительного воздействия бензина (400 суток), морской воды (18 суток), горячей воды (100 час.) и других сред (900 суток). Прекрасные результаты показала пятислойная покрывная система на основе I, с пигментом TiO_2 (рутил марки HD). Оптимальные результаты показали покрытия, состоявшие из полисульфидно-каучуковой грунтовки и верхнего покрывного слоя из I. Покрытия на основе I практически непроницаемы для паров ароматич. и Cl-содержащих углеводородов. Б. Шемякин

64843. **Самополимеризующиеся лакокрасочные системы. Митчелл** (How they are developing self-polymerizing paint systems. Mitchell W. S.), Canad. Paint and Varnish. Mag., 1956, **30**, № 4, 33, 34, 70 (англ.)

Описан новый вид смолы, полученной путем замещения группы COOH жирных к-т аминогруппой и обладающей хорошей совместимостью с фенольными и эпоксидными смолами. Приведены режимы отверждения описанной смолы с эпоксидной, взятых в различных соотношениях. Проведено сравнение свойств полученных продуктов со свойствами продуктов, образующихся при введении в эпоксидную смолу этилендиамина. Отмечено, что эпоксидные смолы, отвержденные с добавкой новой смолы, лучше совмещаются с антикоррозийными пигментами и легче растворяются

в органич. р-рителях, а также приводят к образованию пленок с лучшим блеском, адгезией, эластичностью и большей долговечностью, чем в случае введения этилендиамина. М. Ваньян

64844. Полиэфирные смолы для лаков. Шпрок (Polyesterlackharze. Sprock G.), Farbe und Lack, 1956, 62, № 5, 181—186 **(нем.)**

Новейшее развитие произ-ва лаков привело к получению смол на основе ненасыщ. полиэфиров (I). **I**, при растворении в винильных мономерах, сополимеризуются с ними в присутствии катализаторов и ускорителей, а при нанесении образуют пленку с не менее чем 85%-ным сухим остатком. В данном случае винильные мономеры являются одновременно р-рителями и пленкообразователями. Улучшенные I получают при конденсации ненасыщ. дикарбоновых к-т с многоатомными полициклич спиртами, получаемыми, в частности, из дициклопентадиена. Во избежание получения продуктов с очень высоким мол. весом, нерастворимых в винильных мономерах, можно добавить одноосновные к-ты или одноатомные спирты. Л. Фрейдкин

64845. Краски на основе хлорированного каучука. Шанкуэйлер (Chlorinated rubber paints. Shankweiler F. K.), Paint and Varnish Prod., 1956, **46**, № 4, 27—32, 75 (англ.)

Дана классификация покрытий на основе хлорированного каучука, в зависимости от процентного содержания последнего по отношению к нелетучей части пленки (5—15%, 20—35%, 45—60% и 50—60%) и приведена таблица с характеристикой хим. и атмосферной стойкости, адгезии и твердости пленок покрытий каждой группы. М. Ваньян

64846. Недостатки красок из латексов. Брайсон (Défauts des peintures au latex. Bryson H. Courtney), Peintures, pigments, vernis, 1957, **33**, № 1, 38—45 (франц.)

Описаны свойства красок из латексов (I): поливинилацетата (II), полистирола (III), бутадиенстирола (IV) и полибутилметакрилата (V). В США наиболее распространены эмульсии **IV**, в Англии **II** и **III**. Меньшее распространение **V** объясняется его более высокой стоимостью. Краски из полихлорвинила и винилиденхлорида по сравнению с другими красками из **I** более огнестойки и лучше совмещаются с алкидами. Адгезия красок из I невысока, особенно после действия воды. Краски из **IV** легко подрастворяются в уайт-спирите. Наилучшей стойкостью к щелочам отличается **III**. **III** хрупок, **IV** и **II** мало склонны к растрескиванию, наименее хрупок **V**. При нанесении кистью на пористые поверхности легче всего работать с **II**, затем с **III**. Труднее всех наносится **IV**. На непористые поверхности **III** наносится лучше, чем **II**. В качестве загустителя для кистевых красок наиболее эффективна карбоксиметилцеллюлоза. Пленки **IV** растрескиваются под действием солнца, наиболее светостоек **V**. Старение всех красок из I идет быстро, высокое содержание пигмента (>50%) ускоряет старение. Неустойчивость эмульсий на холоду сильнее всего проявляется у **III**. Н. Аграненко

64847. Эмульсии. Александер (Emulsions. Alexander A. E.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1955, **38**, № 3, 129—133 (англ.)

Коротко рассмотрены явления, происходящие при адсорбции стабилизаторов на поверхности раздела масло — вода в эмульсионных красках. М. Гольдберг

64848. Промышленные покрытия на водной основе. Аллин (Water based industrial coatings. Allyn Gerould), Organ. Finish., 1956, **17**, № 3, 15—21 (англ.)

Общие сведения о красках на водорастворимых и водоэмульсионных связующих. Б. Брейтман

64849. Смоляной модификатор для эмульсий. Фарбер, Кристеллер (A resin modifier for emulsions. Farber Benjamin, Kristeller Herman), Paint, Oil and Chem. Rev., 1956, **119**, № 18, 8—10 (англ.)

Введение смолы С-12 (алкидная смола, модифицированная высыхающим маслом и не содержащая фталевой к-ты) улучшает стабильность при замерзании — оттаивании, дает возможность введения увеличенного кол-ва пигментов, повышает адгезию, стойкость к мытью и улучшает розлив эмульсионных красок на различных латексах: стирольнобутадиеновом, поливинилацетатном и акрилатном. К. Беляева

64850. Составление рецептур промышленных лаков. 2. Меламиновые смолы. Моррис (Formulating industrial finishes. 2. Melamine resins. Morris C. H.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 11, 422—425 (англ.)

Основными преимуществами меламиноформальдегидных смол (I) по сравнению с мочевинными в композициях с алкидными (II) смолами являются хороший блеск и его сохранность, высокая атмосферостойкость, более быстрое высыхание и меньшее пожелтение при горячей сушке, повышенная щелочестойкость. К числу недостатков I относятся высокая стоимость, невозможность применения сушки при ~ 20° (композиции мочевинных смол с **II** при условии введения кислых бутилфосфата или метилпирофосфата способны высыхать на воздухе), плохая совместимость с жирными **II** и ухудшенная адгезия. Для получения белых нежелтеющих эмалей из I рекомендуется применять **II** на неокисляющихся маслах: кокосовом, гидрированном или сыром касторовом и на лауриновой к-те. Для улучшения блеска и адгезии следует 10—15% **II** заменить **II**, модифицированной соевым маслом. Рецептура такой эмали (в %): TiO_2 28, кокосовая **II** (36%-ной жирности, 60%-ный р-р в ксилоле) 30, **I** 15, соевая **II** 7,2, ксилол 12,3, *н*-бутанол 5, бензиловый спирт 2,5. Для улучшения цвета вводится для подцветки кобальтовый синий пигмент. Сушка эмали производится при 120° 30 мин. или при 145° 15 мин. Ускорение сушки эмалей из I достигается введением 0,5% кислых катализаторов, однако превышение этого кол-ва не дает эффекта, но вызывает поматовение покрытий. При нанесении композиций с I непосредственно по металлу рекомендуют для улучшения адгезии замену 20—30% **I** мочевинной смолой. Часть 1 см. РЖХим. 1957, 39378. К. Беляева

64851. Реакционноспособные грунтовки. Поллак (Reaktionsgrundierungen («wash oder reaction primers»). Pollack A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 9, 251—252 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Известные сведения об этих грунтовках. Г. Шураев

64852. Использование изобутилового спирта и его эфиров. Кроули, Ванс (Nouvelle valorisation de l'alcool isobutylique et de ses esters. Crowley J. D., Vance T. E.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 10, 889—895 (франц.)

Изобутиловый спирт (I) и его сложные эфиры (напр., *изо*-бутилацетат и др.) производятся в настоящее время в доступных кол-вах и успешно используются в лаках (в частности, нитроцеллюлозных для дерева) в качестве заменителей бутилового спирта, бутилацетата, метил-*изо*-бутилкетона или *втор*-бутилацетата. **I** замедляет скорость испарения смеси р-рителей, напр. бутилацетата и *изо*-бутилацетата, уменьшает вязкость лака, улучшает текучесть, одинаково активен в присутствии ароматич. р-рителей ацетатов и кетонов. *Изо*-бутилацетат, помимо перечисленных свойств, дает возможность в более короткий срок достигать максим. твердости лаковой пленки, чем в при-

сутствии бутилацетата. Приведены рецептуры нитроцеллюлозных лаков, содержащих I и эфиры I.
Б. Брейтман

64853. **Старые и новые материалы для покрытий.** Карстен (Alte und neue Anstrichmittel. Karsten Erich), Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 39, 528 (нем.)

Общие вопросы противокоррозийной защиты, погодостойкости и долговечности лакокрасочных покрытий, во взаимосвязи с вопросами стоимости и экономичности покрытий. Б. Шемякин

64854. **Об уменьшении потерь при окраске распылением.** Овербеке (Is overspray te verminderen? Overbeeke N.), Verfkroniek, 1956, **29**, № 12, 333—336 (гол.; рез. англ.)

Тип струи должен соответствовать величине поверхности окрашиваемого объекта, расстояние между последним и распылителем должно составлять 25—30 *см*, а давление соответствовать скорости распыления (приведены графич. зависимости). Б. Шемякин

64855. **Краско- и лакораспылители, их значение для ретушеров, графиков и художников — плакатистов.** Брауэр (Farb- und Lack-Spritzapparate; ihre Bedeutung für den Fotoretuscheur, Gebrauchsgraphiker und Plakatmaler. Brauer Emil), Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 8, 301—302 (нем.)

Краткое описание типов аэрографов. М. Гольдберг

64856. **Сочетание распыленного металла с пластиками.** Мейер (Sprayed metals plus plastics. Meyer Walter B.), Pipe Line News, 1956, **28**, № 12, 44, 46—48 (англ.)

Металлические покрытия наносят на железо или сталь распылением расплавленного металла струей горящего газа. При этом частицы распыленного металла покрываются пленкой окиси, цементирующей покрытие. В последнее время получили распространение комбинированные покрытия, состоящие из слоя металла и верхнего слоя из синтетич. материала (поливиниловые смолы, хлорированный каучук, силикон). Такой слой улучшает внешний вид, дает гладкую, удобную для чистки поверхность, удлиняет срок жизни металлич. покрытия, дает возможность уменьшить его толщину. Такие покрытия не рекомендуют для погруженных в жидкость поверхностей, но в промышленной, соленой и влажной атмосфере они хорошо защищают от коррозии (напр., мосты над железными дорогами, стальные конструкции на хим. з-дах). В присутствии SO_2, SO_3 при т-ре до 412° хорошо защищает алюминиевое покрытие с нанесенной на него силиконовой смолой. Это же покрытие служит в отводящих трубах > 5 лет. В последнее время испытывают покрытия как из анодных, так и катодных металлов (нержавеющая сталь, сплав хастеллой, монель-металл, Ni, Ag, Au, Ta, Al, Zn, Sn и др.) с нанесенными на них полимеризующимися под влиянием тепла или катализатора фенольными, фенольно-эпоновыми, эпоксидными и фурановыми смолами, жидким неопреном и др., образующими непроницаемую пленку значительной толщины. Напр., никелевое покрытие стального бака для горячей воды, защищенное фенолэпоксидной смолой, работало без повреждений в течение 3 лет, в то время, как все ранее применяемые покрытия служили не больше шести месяцев. Б. Брейтман

64857. **Покрытия для жести.** Сондерс (The development fo finishes for the tinplate and allied industries. Saunders), Tidsskr. hermetikind., 1956, **42**, № 6, 251—259 (англ.)

Обзор свойств и методов нанесения лаков (бесцветных и пигментированных) на основе фенольных, эпоксидных, виниловых и алкидных смол, предназначенных для внешней и внутренней отделки различной металлич. тары. М. Ваньян

64858. **Защита от коррозии каучуком. Кислото- и щелочестойкие защитные краски.** Йоу (Corrosion protection by rubber. Acid and alkali resistant protective paints. Yeo W. L.), Corros. Preveat. and Control, 1955, **2**, № 8, 25—27, 50 (англ.)

Хорошей защитой от коррозии машин, баков и прочего оборудования в условиях, когда на поверхность попадают потеки или брызги хим. реагентов (или действуют их пары, находящиеся внутри или вне помещения), достигают нанесением покрытий на основе хлоркаучука или эпоксидных смол. М. Гольдберг

64859. **Краски для промышленности.** Уитфилд (Industrial paints. Whitfield T. A.), Brit. Engng, 1955, **38**, № 2, 56—59 (англ.)

Общие сведения о процессах высыхания и старения лакокрасочных покрытий, краткая характеристика свойств некоторых белых и цветных пигментов, смол, грунтов со свинцовым суриком, цианамидом свинца, цинковым кроном, травящих грунтов и грунтов с высоким содержанием металлич. Zn (свыше 90%); указана необходимость разработки покрытий, стойких к действию плесени, бактерий и термитов.
М. Гольдберг

64860. **Покрытия холодного нанесения на основе каменноугольного пека.** Шайдлер, Уиттьер (Cold applied coal tar coatings. Shideler N. T., Whittier Fred), Pipe Line News, 1955, **27**, № 2, 50, 52, 54, 56, 58—59 (англ.)

Описаны история и области применения покрытий на основе каменноугольного пека и их свойства. Нанесение р-ров пека на слой краски или грунта вызывает размягчение слоя; этого не происходит, если подслоем является травящий грунт или когда покрытие наносят в виде водн. эмульсий. М. Гольдберг

64861. **Защитные покрытия на основе виниловых смол.** Черния (Rivestimenti protettivi in resine viniliche. Cernia E.), Materie plastiche, 1954, **20**, № 12, 960—964 (итал.)

Обзор применений виниловых смол (поливинилхлорида, поливинилацетата, поливинилового спирта, поливинилбутираля, поливинилиденхлорида, полиакрилонитрила и их различных сополимеров) для защитных покрытий бумаги, тканей, древесины, металлич. фольги и металлич. поверхностей. Типовые рецептуры масс для покрытий и краткие технологич. указания по получению покрытий. И. Рез

64862. **Покрытия для алюминиевой фольги и методы их нанесения.** Робертсон (Coatings and coating methods for aluminum foil. Robertson I. O., Jr), Paper, Film and Foil Converter, 1955, **29**, № 5, 25—29 (англ.)

В качестве пленкообразующих для покрытий Al-фольги чаще всего применяют термопластичные материалы — нитроцеллюлозу (I), этилцеллюлозу (II), тройной сополимер винилхлорида, винилацетата и малеинового ангидрида (III), полиэтилен (IV). Для придания цвета вводят красители и пигменты. II применяют для самостоятельных покрытий по фольге и в качестве покровного слоя по покрытию I. Покрытия III имеют хорошую адгезию к алюминию и защищают фольгу от действия влажных жирных продуктов, а также внешних воздействий атмосферы. Покрытия IV, наносимые экструзией, широко применяются в сочетании с Al-фольгой для пищевой тары. Если тара используется не только для хранения пищи, но и должна выдерживать стерилизацию паром, то Al-фольгу покрывают термореактивными смолами — модифицированными фенольными, меламино- или мочевиноформальдегидными, алкидными и эпоксидными.
М. Гольдберг

64863. **Защитные покрытия для коррозионных материалов.** Мелбурн (Protective linings for corrosive

materials. Melbourn J.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 9, 34, 36 (англ.)

Рассмотрены лакокрасочные материалы для защиты от коррозии внутренней поверхности тары. Лаки на основе фенольных смол (I), модифицированных тунговым маслом, применяют для стальных барабанов, в которых хранятся и транспортируются пищевые продукты (животные и растительные жиры, сахарные сиропы), смазки и медикаменты. Покрытия горячей сушки на основе I применяют для тары, предназначенной для р-рителей (спиртов, кетонов, хлороформа, алифатич. и ароматич. углеводородов, скипидара), жирных к-т, животных и растительных жиров, химикатов (гипохлорита Са, глицерина, H_2O_2, $Mg(OH)_2$), пищепродуктов (пива, масла, патоки, концентрата кола, меда, гидрогенизированных пищевых масел, конденсированного молока, мелассы, маргарина, вина), мыла, продуктов перегонки нефти (газолинов, смазочных масел, нефтяных р-рителей), летучих и масляных лаков, латексных красок, мочевино- и меламинформальдегидных смол, клеев, лаковых масел, казеиновых красок и эмульсий, инсектицидов, типографских красок, гидрофобизирующих в-в. В случае надобности эластичность фенольных покрытий повышают, вводя пластификаторы, а адгезию — применяя спец. грунты. Покрытия на основе смесей эпоксидных смол с I, с применением катализатора (фосфорной к-ты) и добавок, повышающих смачиваемость и текучесть, используют для защиты от действия спиртов, толуола, ксилола, CCl_4, диэтилового эфира, 1%-ой CH_3COOH, жирных к-т льняного масла (до 75%), 10%-ой HNO_3, моющих в-в, гипохлорита Са, воды, глицерина, формальдегида, фумигантов, инсектицидов и многих пищепродуктов. Указанные покрытия применяют преимущественно для защиты стальных барабанов и банок емк. 19 *л*, а также для авто- и ж.-д. цистерн, реакторов и баков для хранения химикатов, баков для пива и трубопроводов. Одна из последних циклотронных установок защищена фенольным лаком вследствие большой абразивостойкости такого покрытия. М. Гольдберг

64864. **Изменение констант льняного масла в пленке во времени. Памфилов А. В., Иванчева Е. Г.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 2, 305—309

Проведены наблюдения за изменением во времени констант непигментированных и пигментированных пленок из различным путем обработанного льняного масла (I). Приведены результаты определения кислородных чисел (кажущихся) I без сиккатива, олифы с Pb-Mn сиккативом, 12%-ного полимеризованного и оксидированного масел, определения йодных чисел I по методу Гануса и чисел омыления; кислотные числа не определяли вследствие практич. неудобств — трудности определения конца титрования и ненадежности результатов, особенно для пигментированных пленок. Установлено, что кислородные и йодные числа пигментированных пленок в течение 50 суток старения не имеют характерных изменений; числа омыления пленок с течением времени увеличиваются в 2—3 раза, что может, по-видимому, послужить характеристикой изменения пленок. Б. Шемякин

64865. **Новая техника анализа. Ивановский** (New analytical technique. Ivanovszky L.), Paint Manufact., 1955, **25**, № 8, 313—317 (англ.)

Приведены схемы и способы анализа силиконовых полировочных составов: безводн. с р-рителем и пастообразных, а также водоэмульсионных. Указаны способы определения щелочей и эмульгаторов в водоэмульсионных составах. Составы применяют для полировки автомашин, мебели, полов. М. Гольдберг

64866. **Микроскопическое определение интервала плавления смол и восков. Шток** (Mikroskopische Schmelzintervall — Bestimmung von Harzen und Wachsen. Stock Erich), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 8, 306—308 (нем.)

Описан микроскоп, предназначенный для определения интервала плавления смол и восков, который дает 220-кратное увеличение и снабжен устройством, позволяющим производить измерения в пределах т-р от —20 до +360°. М. Гольдберг

64867. **Использование радиоактивных изотопов в красочной промышленности. Женен** (L'utilisation des radioisotopes dans l'industrie des peintures. Génin G.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 10, 875—880 (франц.)

Кратко описаны методы обнаружения радиоактивных элементов и измерения их конц-ии. Перечислены предосторожности, применяемые при работе с радиоизотопами, обсуждены вопросы удаления отходов. Отходы, содержащие в-ва с малым временем распада, рекомендуют (при некоторых условиях) сливать в сток, а с длительным временем распада — закапывать глубоко в землю или погружать на большую глубину в море. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 28637. Б. Брейтман

64868. **Фотоэлектрическое измерение цвета масел и растворов смол. Моргнер** (Lichtelektrische Messung der Helligkeit von Oelen und Harzlösungen. Morgner J.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 9, 555—556 (нем.)

Описано определение цвета с помощью колориметра. М. Гольдберг

64869. **О десятичной трехцветной системе Марнье-Лапостолля. Марнье-Лапостолль** (A propos du système trichromatique décimal de M. A. Marnier-Lapostolle. Marnier-Lapostolle A.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 11, 980—982 (франц.)

Продолжение дискуссии о десятичной трехцветной системе Марнье-Лапостолля. См. РЖХим, 1956, 20883. Б. Шемякин

64870. **Возможности применения пламенной фотометрии. Кокс** (Are you using flame photometry? Cox David S.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1955, **29**, № 4, 10, 12, 14, 42 (англ.)

Указаны возможности применения пламенной фотометрии, адсорбционной спектрофотометрии в области видимого света (колориметрии) и ультрафиолетовой спектрофотометрии для анализа сиккативов, пигментов, масел, лаков, а также контроля за ходом синтеза алкидных смол и установления природы неизвестных продуктов. Применение этих методов сильно сокращает длительность анализов. Описаны принципы работы пламенного фотометра и спектрофотометра, а также способы устранения влияния примесей на результаты измерений. М. Гольдберг

64871. **О флуоресценции высыхающих масел. Симс, Купер** (Some aspects of the fluorescence of drying oils. Sims R. P. A., Cooper F. P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 7, 381—384 (англ.)

Исследовалось изменение флуоресценции (Ф) льняного, сафлорового, тунгового и ойтисикового масел в процессе их нагрева и полимеризации. У льняного и тунгового неуплотненных и уплотненных масел обнаружено уменьшение Ф после воздействия дневного света в течение 30 дней или облучения лучами длиной 365 *mμ* в течение 30 мин. Установлено, что причиной Ф масел являются как неглицеридные, так и глицеридные компоненты. При нагреве льняного и сафлорового масел Ф сначала понижается, а затем по мере хода полимеризации повышается. Значения Ф уплотненных масел искажаются продуктами разложения. При сравнении Ф с другими показателями уплотненных масел (продолжительностью нагрева, коэф. рефракции, lg вязкости и процентным содержанием полимеризованных глицеридов) для льняного и сафлоро-

вого масел (содержащих к-ты с неконъюгированными связями) и тунгового и ойтисикового (с конъюгированными связями) наблюдаются соответственно логарифмич. или линейные зависимости. М. Гольдберг

64872. **Влияние облучения инфракрасными лучами на основные свойства глифталевых покрытий. Глашан** (La cuisson des peintures glycérophtaliques par le rayonnement obscur: influence d'un certain nombre de variables sur les résultats obtenus. Glachant Luc), J. usines gaz, 1956, **80**, № 3, 82—87 (франц.)

Исследовали влияние нагрева инфракрасными лучами на окрашенные поверхности. Опыты проводили в газовой печи особой конструкции, дававшей от 5000 до 12 500 *кал* в час. Источник лучеиспускания — горизонтальная поверхность, нагреваемая до 400°, расстояние от нее до образца — 25 *см*, максим. длина волны при опытах ~4,3 μ. Испытанию подвергали глифталевые покрытия, нанесенные пульверизатором на пластинки из листового железа размером 10 × 15 *см*, обезжиренные предварительно парами трихлорэтилена. Состав глифталевой основы — алкидная смола: мочевиноформальдегидная смола = 1 : 0,5. Основа пигментировалась в белый, желтый, красный, синий и черный цвет. Толщина покрытий составляла 20—50 μ. Определялся фактор абсорбции тепла в зависимости от толщины слоя покрытия и его цвета. Описана методика проведения опыта. Установлено, что после прогрева покрытия фактор абсорбции уменьшается. Фактор абсорбции влияет на скорость нагрева поверхности, для цветов белого, синего, желтого и красного он почти не различается; черные покрытия нагреваются быстрее других. При исследовании влияния облучения на твердость, эластичность и блеск покрытий установлено, что во всех случаях в зависимости от срока облучения повышается твердость и уменьшается эластичность. Зависимость для всех случаев графически иллюстрирована. Наиболее неблагоприятно при нагреве изменяются свойства белых красок. На черные покрытия облучение влияет меньше всего. Для всех покрытий (кроме белых) можно подобрать такие условия и время облучения, при которых качество покрытия по твердости, эластичности и блеску будет удовлетворительным. Н. Аграненко

64873. **Атмосферные испытания красок. 2. Оценка разрушения покрытий. Эдуардс, Дженкинс** (Testing paints by outdoor exposure. 2. Assessment of film deterioration. Edwards C. R., Jenkins E.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 11, 411—416 (англ.)

Оценка степени разрушения покрытия предусматривает 4-балльную систему, содержащую такие показатели, как потеря блеска, изменение цвета, загрязнение, пятна от воды, меление при сухом протире (бархатным тампоном — черным для светлых и белым для темных цветов), образование трещин поверхностных и до подложки, отслаивание, образование пузырей, коррозия и выветривание. Приведены эталонные шкалы указанных видов разрушения, представленные микрофотографиями с 25-кратным увеличением. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 42903. К. Беляева

64874. **Использование классификационных методов при оценке изменений в красках. Тучин** (The use of ranking methods in the evaluation of paint performance. Touchin H. R.), Verfkroniek, 1955, **28**, № 6, 171—173 (англ.)

Классифицирование испытывавшихся покрытий по их состоянию, путем сравнения друг с другом, проще, чем объективная оценка состояния каждого покрытия. Классификационные методы построены на коэф. корреляции (I), выражающих соотношения между двумя или более классами состояния накрасок. Приведены примеры пользования I. М. Гольдберг

64875. **Соотношение между составом и механическими свойствами пленок, полученных из высокополимерных эмульсий. Тернер** (The relationship between composition and mechanical properties of films such as those deposited from high — polymer emulsions. Turner J. H. W.), Paint Technol., 1955, **19**, № 214, 229 (англ.)

Измерялись механич. прочность, паропроницаемость и водостойкость непигментированных свободных пленок полимеров: а) внутренне пластифицированного сополимера винилацетата, б) сополимера винилацетата с винилхлоридом (60 : 40), пластифицированного 20% дибутилфталата (ДБФ), в) поливинилацетатной эмульсии, пластифицированной 20% ДБФ, д) полистирольной эмульсии, пластифицированной 50% ДБФ. Приведены данные о влиянии на механич. прочность старения пленок, введения в них TiO_2 рутильной и анатазной формы, пластификаторов и присутствия коллоидов — поливиниловых спиртов, продуктов конденсации окиси этилена с алифатич. спиртами, водорастворимых камедей, напр. гуммиарабика. М. Гольдберг

64876. **Полировальные круги общего назначения. Дойл** (Buffs for all purposes. Doyle Edwin F.), Metal Finish., 1956, **54**, № 12, 56—61, 70 (англ.)

Описание и характеристика наиболее употребительных типов полировальных кругов, применяемых для подготовки поверхностей, описаны материалы для их изготовления. Б. Шемякин

64877. **Современные краски для глубокой печати. Мак-Илрой** (Today's rotogravure inks. Mcilroy Cecil), Paper, Film and Foil Converter, 1957, **31**, № 1, 24—28 (англ.)

Популярные сведения о красках. В. Брейтман

64878 П. **Лакокрасочные материалы, матированные кремневым аэрогелем. Берд** (Coating compositions flatted with silica aerogel. Bird Arthur R.) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 504976, 10.08.54

Патентуется нежелатинирующий и дающий матовые без натеков покрытия лак на основе модифицированной алифатич. одноатомным спиртом мочевиноформальдегидной смолы (I) с добавками матирующего агента — кремневого аэрогеля и спирто-растворимой линейной полиамидной смолы (II), напр. продукта конденсации гексаметилендиамина с себациновой к-той. Примерная рецептура лака (в %): твердый алкид 7,6; мягкий алкид (сухой остаток 60%) 17,9; лаковый керосин 18,8; I (сухой остаток 60%) 23,4; бутанол 7,0; окисленное касторовое масло 1,5; II (10%-ный р-р в сп.) 0,8; аэрогель (10%-ная дисперсия) 23,0. К. Беляева

См. также: Разделение смеси крезолов 64467. Феноло- и крезолоформальдегидные смолы 64744. Синтетические смолы 64806. Силоксановые смолы 64817. Сополимеры винилалкиловых эфиров 64803. Получение эпоксидных смол 64804, 64805. Коррозия в тропиках 65223. Влияние окалины на коррозию 65190. Окраска: оцинкованной стали 65226; в сочетании с катодной защитой 65234; на целлюлозно-бумажных предприятиях 64931; очистка от ржавчины 65212, 65222. Пленкообразующий полимер (жир каракатицы) 64966—64968.

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

64879. **Выделение продуктов термического разложения древесины из парогазовой фазы. Чалов Н. В.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 226—238

Обзор. Библ. 77 назв. Л. М.

64880. **Термическая деструкция древесины и целлюлозы.** Стамм (Thermal degradation of wood and cellulose. Stamm Alfred J.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 3, Part 1, 413—417 (англ.)

Обзор. Библ. 29 назв. Ю. В.

64881. **Туманообразование в лесохимических процессах и его предупреждение. Гусаков В. Н.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 8, 5—6

Рекомендуется при проектировании конденсационных и других охладительных систем для парогазов предусмотреть сокращение интенсивности охлаждения парогазов путем увеличения поверхности охлаждения и повышения т-ры охлаждающего агента. Предупреждение туманообразования возможно путем создания режимов работы, обеспечивающих равномерный поток парогазов в системе без пульсации и без внезапных расширений до конденсационной и скруберной систем. Л. Михеева

64882. **Переугливание древесины. XIII, XIV. О различии выходов уксусной кислоты при термическом разложении древесины различных пород. Минами, Кавамура** (木材炭化に關する研究. 第 XIII, XIV報. 木材乾溜における溜出醋酸量の樹種によるちがいについて. 2. 南亨二, 河村喜美恵), 日本林學會誌, Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1954, **36**, 136—140; 1955, **37**, № 2, 75—82 (англ.; рез. японск.)

XIII. Древесину *Quercus glauca* (A), *Mallotus japonicus* (B) и *Cryptomeria japonica* (C) подвергали сухой перегонке, а также экстрагировали в течение 48 час. холодным 1%-ным р-ром NaOH (I). Содержание ацетильных групп (Ац) в полученных экстрактах (в %, считая на абсолютно сухую древесину); A 5,45; B 4,36; C 1,38. Общее содержание к-т и содержание летучих к-т, соответственно: в древесине A 7,95 и 6,85; B 6,98 и 5,86; C 3,97 и 2,36; в остатках после экстракции: A 3,01 и 1,89; B 3,22 и 1,68; C 2,96 и 1,39. Установлено, что уксусная к-та (II) образуется из Ац, легко извлекаемых из древесины I. Э. Тукачинская

XIV. В экстрактах пяти других древесин содержание летучих к-т составляло для лиственных пород 4,1—5,2% и для сосны 2,8%, считая на абсолютно сухую древесину, а содержание в древесине Ац (в пересчете на II) снижалось до 0,1—0,3%. На ту же величину (с небольшими отклонениями) снижался выход II при термич. разложении проэкстрагированной древесины по сравнению с натуральной. Следовательно, различия в выходе II при термич. разложении древесины различных пород зависят от содержания в них Ац. Часть XII см. Bull. Tokyo Univ. Forestry, 1952, **43**, 127—138. Л. Гордон

64883. **Древесная смола. Онда** (木タールについて. 恩田格三郎), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, **7**, № 8, 351—355 (японск.)

Смолу, полученную при сухой перегонке пней японской сосны, продувают воздухом при 100°, 170—180° и 200—230° в течение 5—20 час.; получают пек повышенного качества. Э. Тукачинская

64884. **Ректификация кетонных масел. Получение метилэтилкетона. Янковский** (Rektyfikacja olejów ketonowych. Wydzielanie metyloetyloketonu. Jankowski Tadeusz), Zesz. nauk, Uniw. łódzk., 1956, Ser. 2, № 2, 87—91 (польск.; рез. русск., франц.)

Кетонные масла, содержащие кетоны с высокой т-рой кипения, находятся в остатке после ректификации сырого ацетона. При их ректификации в колонне большой мощности выделена фракция т. кип. 70,5—73,5°, содержащая до 30% метилэтилкетона. А. Х.

64885. **О равновесии жидкость — пар в бинарных растворах камфен — уксусная кислота и изоборнилацетат — уксусная кислота. Рудаков Г. А., Калиновская Е. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 8—10

Для опытов применяли CH_3COOH (I), т. кип. 117,1°/760 *мм*, и 117,9°/760 *мм*, т. зам. +15,5° и +15,7°, d_4^{20} 1,0488 и d_4^{20} 1,0489, камфен (II), т. кип. 91,9°/100 *мм*, т. зам. +45,5°, $n^{54}D$ 1,4560, d_{20}^{54} 0,8424; изоборнилацетат (III), т. кип. 154,5°/100 *мм*, d_4^{20} 0,9855, $n^{20}D$ 1,4635. У смесей II—I при давл. 100 *мм* миним. т-ра кип. 60,6°, соответствующая содержанию 80 вес.% и 90 мол.% I. Кривая равновесия III—I близка к идеальной кривой. Таким образом, непрореагировавшая I и II могут быть полностью отогнаны от III при применении метода ацетилирования II в присутствии катионообменных смол. А. Хованская

64886. **Оборудование, применяемое фирмой Holzverzuckerungs AG (Домат на Эмсе). Остертаг** (Die Anlagen der Holzverzuckerungs AG in Domat/Ems. Ostertag A.), Schweiz. Bauzeitung, 1955, **73**, № 20, 287—292 (нем.)

64887. **Пути дальнейшего совершенствования технологии гидролизного производства и использования отходов малой концентрации. Шарков В. И.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 205—213

Рекомендуется отходы на лесосеках или нижнем складе сушить (до 12—15%-ной влажности), брикетировать, транспортировать их к гидролизным з-дам и комплексно перерабатывать на этиловый спирт, глюкозу (из хвойной древесины), кормовые дрожжи, кормовую патоку, фурфурол, древесно-волокнистые плиты (с применением гидролизного лигнина) и др. Процесс гидролиза должен быть непрерывным и регулироваться автоматически. Л. Михеева

64888. **Получение фурфурола и этилового спирта при комплексной переработке хлопковой шелухи. Бобовников Б. М., Цирлин Ю. А., Чепиго С. В., Шпунтова М. Е.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 2, 14—17

Описан новый, разработанный авторами технологич. режим двухфазного гидролиза хлопковой шелухи и дегидратации пентоз. Время оборота гидролизаппарата сокращается с 13 ч. 30 м. до 11 ч. 45 м. (на 13%), повышается выход пентозных сахаров с 12 до 19,4% (на 61%) и выход фурфурола с 4,15 до 7% (на 69%), снижается расход пара на варку до 17,2 *т*. За счет увеличения кол-ва загружаемого сырья производительность гидролизаппарата повышается на 14,7%. А. Хованская

64889. **Производство фурфурола из растительных отходов. Кретьен** (Fabrication du furfural à partir des déchets végétaux. Chrétien R.), Inds aliment. et agric., 1957, **74**, № 3, 173—181 (франц.)

Обзор по вопросу источников сырья для произ-ва фурфурола (овсяная и хлопковая шелуха, стебли маиса, багасса, продукты гидролиза древесины, отходы целлюлозного произ-ва), способам получения, определения и применения (селективный р-ритель, сырье для смол и др.). Библ. 32 назв. А. Х.

64890. **Нитрование гидролизного лигнина. Иванов В. И., Чуксанова А. А., Сергеева Л. Л.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 503—509

Гидролизный лигнин (Л) нитровали различными нитрующими смесями. Нитролигнины с наибольшим выходом были получены при обработке Л смесью HNO_3 и H_3PO_4 и смесью HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$. Содержание общего азота составляло 7,50—8,00%. При нитровании гидролизного Л маловодн. нитросмесями при 10—15° или чистой HNO_3 при 40° получены нитролигнины, содержащие наибольшее кол-во азота в нитратной форме (6,5%). При всех условиях преимущественно протекает нитрование ядра. Содержание неэфирного азота соответствует почти одной нитрогруппе на каждое структурное звено молекулы Л. При всех испытанных условиях нитрования гидролизного Л уменьшается

кол-во метоксильных групп (с 10,0% до 2,33—5,50%) и значительно увеличивается кол-во СООН-групп (с 0,61% до 4,51—11,98%). А. Хованская

64891. **О возможностях сульфитноспиртовой промышленности. Гадд** (Om förutsättningarna för jäsningsindustri baserad på trä. Gadd G. O.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 462—464 (шведск.; рез. англ., финск.)

Выход спирта из сульфитных щелоков может быть увеличен добавлением при их сбраживании сахара, полученного гидролизом древесных остатков. Рассмотрены также вопросы ацетоно-бутилового брожения отработанных щелоков. М. Шпунтова

64892. **Характеристика и свойства активного угля — коллактивита. Чепиго С. В., Жигуленко Л. Н., Игнатюк А. Г., Банникова А. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 3, 8—10

Коллактивит (К) очищает полупродукты гидролизного произ-ва в большей степени, чем обычные активные угли. Истинный уд. вес высушенного К равен 1,52 и кажущийся — 0,66; пористость — 56,5% (у обычных активных углей 15—79%), pH водн. вытяжки К, полностью отмытого от H_2SO_4, 3,15. С повышением т-ры до 80° степень обесцвечивания К увеличивается; при увеличении времени обработки сверх 30 мин. (т-ра 80°) степень обеспечения обесцвечивания снижается. При одинаковой т-ре и продолжительности обработки степень осветления р-ра с pH 2 равняется 92,5%, с pH 6 — 81%. А. Хованская

64893. **Пропитка сосновых и еловых мачт по способу Бушери. Гевекке** (Die Frischimprägnierung von Masten aus Fichten- und Tannenholz nach dem Saftverdrängungsverfahren. Gewecke Hermann), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 3, 119—124 (нем.; рез. англ.)

Способ пропитки древесины, введенный Бушери, по некоторым подсчетам должен обеспечивать сохранность мачты в течение ~40 лет (и более при замене $CuSO_4$ смесью более активных солей). Недостатками способа являются большая продолжительность пропитки (недели и месяцы) и потери через вершину дерева. Для устранения этих недостатков рекомендован ряд методов, в том числе пропитка под давлением. Ю. Вендельштейн

64894. **О фунгицидных и инсектицидных свойствах нафтеновых кислот и нафтенатов металлов, применяемых для защиты древесины. Шоллес** (Über die pilz-und insektenwidrigen Eigenschaften von Naphthensäuren und Metallnaphthenaten als Wirkstoffe in Holzschutzmitteln. Scholles Wilhelm), Holz Roh-und Werkstoff., 1957, 15, № 3, 128—137 (нем.; рез. англ.)

Изучено действие нафтеновых к-т или нафтенатов металлов на плесневые грибки и насекомые, в особенности нафтенатов Cu и Zn. Установлено, что токсичность их, очевидно, обусловлена содержащимся в них металлом, причем активные дозы для плесневых грибков (согласно DIN 52176) не ниже 20 *кг/м*^{3} древесины для насекомых, для термитов 50 *кг/м*^{3}. Активность нафтенатов металлов при сопоставлении с активностью низкохлорированных нафталинов или пентахлорфенола мала. Пропитку древесины нафтенатами смолистого характера необходимо проводить в виде их 20%-ных р-ров в жидких р-рителях. Пропитка погружением или под давлением протекает медленно, для надлежащего эффекта необходимо поглощение ⩾100 *кг* р-ра на 1 *м*^{3} древесины. Ю. Вендельштейн

64895. **Производство целлюлозы и бумаги из тропических волокнистых растений. Эггерс-Лура** (Pulp and paper production from tropical fibre materials. Eggers-Lura A.), Far East. Econ. Rev., 1956, 21, № 11, 333—337 (англ.)

Отмечены перспективы развития целлюлозно-бумажной пром-сти на базе тропич. волокнистых растительных материалов (солома, лиственная древесина, бамбук, сахарный тростник и т. д.) на Дальнем Востоке, в Океании, Африке, Ближнем Востоке и Латинской Америке. Приведены их аналитич. характеристики (содержание α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, золы, размеры волокна). Л. Михеева

64896. **Исследования в области теории сульфитной варки целлюлозы. Элиашберг М. Г., Цыпкина М. Н.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 135—181

Изучено влияние кислотности среды на реакционную способность лигнина (Л) в древесине (Д), влияние гидролиза и окисления Д на ее последующую делигнификацию сульфитным способом, изменение состава твердых лигносульфоновых к-т в Д в начальных стадиях сульфитной варки (СВ), изменение морфологич. структуры Д в процессе СВ, зависимость набухания Л от сульфирования, сульфирующего действия SO_2 и бисульфита при СВ, каталитич. ускорение СВ и связь между реакционной способностью Л в Д и образование H_2SO_4 во время СВ. Установлено, что сульфирование Л в Д начинается в межклеточном пространстве, сопровождается набуханием и последующим растворением межклеточного в-ва, причем основным сульфирующим в-вом варочной к-ты является растворенный, не диссоциированный SO_2, а основное значение бисульфита при СВ заключается в снижении кислотности внутри щепы и в обеспечении соприкосновения между макромолекулами Л и SO_2. Реакционноспособный Л в Д препятствует разложению H_2SO_3 и образованию H_2SO_4 во время варки. При сильном снижении реакционной способности Л образующаяся в значительных конц-иях H_2SO_4 вызывает обугливание Д. Разработаны новые способы СВ нагреванием Д с водн. р-рами SO_2, обеспечивающие получение целлюлозы высокого качества. Ю. Вендельштейн

64897. **Сульфирование и уплотнение лигнина во время сульфитной варки целлюлозы. Элиашберг М. Г.,** Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1956, вып. 75, 23—39

Установлено, что основным сульфирующим агентом при сульфитной варке целлюлозы является не бисульфит, а растворенный SO_2, который сульфирует лигнин (Л) в недиссоциированном состоянии; конц-ия ионов HSO_3^- не оказывает на процесс сульфирования Л существенного влияния. УФ-облучение ускоряет сульфирование Л; тяжелые металлы каталитически влияют на сульфитную варку. Л затормаживает образование H_2SO_4 во время сульфитной варки. Предполагается, что уплотнение Л в древесине в начальной стадии сульфитной варки носит химич.-коллоидн. характер. Наличие основания в варочной к-те снижает кислотность внутри щепы и позволяет подводить растворенный SO_2 к макромолекулам Л при сравнительно высоких т-рах, не вызывая при этом его заметного уплотнения. Разработан способ варки, при котором после проведения кратковременной заварки с к-той, содержащей высокую конц-ию растворенного SO_2 и достаточное кол-во бисульфита, катион металла удаляется, путем прокачивания варочного р-ра через фильтр с катионообменной смолой в Н-форме, и варка затем завершается с водн. р-ром SO_2. Основание регенерируется при прокачивании через отключенный от котла катионообменник холодного водн. р-ра SO_2, который приобретает состав варочной к-ты, а смола насыщается водородными ионами. Л. Михеева

64898. **Сульфитная варка целлюлозы с применением метода Виламо. Виламо Е., Ахо О., Аунио Р.,** Бум. пром-сть, 1956, № 11, 6—8; Papir a celulosa, 1957, 12, № 4, 83—85 (чешск.)

Инженером Виламо предложен метод удаления максим. кол-ва воздуха из щепы путем попеременного и неоднократного повышения и снижения давления в жидкостной фазе предварительной обработки. Воздух из щепы удаляется вследствие отделения и разрушения мембран кольцевых пор в результате внезапных понижений давления. При высокой влажности щепы давление снижается несколько раз (для удаления жидкости из каналов), а также для пропитки сердцевинной и радиальной щепы, которая имеет бо́льшую толщину, чем тангенциальная. Перечислены преимущества метода (повышение производительности з-да, сокращение общего оборота котла на 20—40%, увеличение выхода целлюлозы с 1 $м^3$ древесины, повышение физ. свойств целлюлозы, устранение гипсовых затруднений, уменьшение расхода пара, электроэнергии и серы, равномерность провара щепы при различной влажности). Л. Михеева

64899. Автоматизация процесса варки сульфитной целлюлозы. Ворошилов М. Т., Науч. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 83—110

Рассмотрены основные параметры варочного процесса и их взаимосвязь (изменение уровня щелока и давления в котле, распределение т-р по варочному пространству и др.). Разработана опытная схема автоматич. контроля и регулирования варочного процесса котлов прямого нагрева по расходу пара в момент интенсивного нагрева котла и по т-ре в момент подхода к стоянкам на заданной т-ре. Показана возможность усовершенствования и интенсификации процесса варки и улучшения качества целлюлозы (удаление воздуха из щепы и интенсификация пропитки, система принудительной циркуляции SO_2 с промежуточным ее снижением). Л. Михеева

64900. Пути повышения рентабельности сульфатно-целлюлозных предприятий. Синицын М. П., Бум. пром-сть, 1957, № 1, 27—30

Рекомендуется интенсификация варки, повышение выхода и использование побочных продуктов (талловое масло-сырец, сульфатный скипидар-сырец, метиловый спирт). А. Х.

64901. Метод определения степени осветления зеленого щелока. Силлиман (A routine control method for green liquor clarity. Silliman Arlo), Tappi, 1956, 39, № 1, A141 (англ.)

На крафтцеллюлозном з-де фирмы «Weyerhaeuser» был опробован электрофотометрич. метод определения степени осветления зеленого щелока. Была построена калибровочная кривая для электрофотометра системы Фишера, снабженного красным фильтром «650-А». Прохождение света через пробу сырого зеленого щелока (сразу после растворения) было принято за 0% осветленности. Кол-во света, проходящего через пробу дистил. воды,— соответственно за 100%. Степень осветления зеленого щелока для данного предприятия колебалась в пределах 90—100%. Практика использования этого метода в течение 2-х лет показала, что он является очень удобным, быстрым и точным. М. Белецкая

64902. Усовершенствованный холодный натронный способ получения целлюлозы из осиновой древесины. Браун, Мансон (Cold soda pulping of aspen by improved methods. Brown Kenneth J., Monsson William H.), Paper Ind., 1956, 38, № 6, 487, 493 (англ.)

При пропитке сырой осиновой щепы в автоклаве под давл. 11 *ат* в течение 3—120 мин. р-ром NaOH с конц-ией 15—100 *г/л* получают целлюлозу (Ц) с выходом 96,7—84,7%. Наиболее прочная Ц получается при пропитке под гидростатич. давлением, в течение 1 часа р-ром NaOH (конц-ия 50 *г/л*) или при атмосферном давлении в течение 2 час. при той же конц-ии р-ра. Непрерывный натронный способ получения Ц при неоднократном изменении давления на щепу в р-ре NaOH (конц-ия 40—50 *г/л*) в течение 1 мин. в ролле, позволяет получать Ц почти такой же прочности как и при обработке в автоклаве. Влажность щепы (от 15 до 47%) не влияет на качество и выход Ц. Расход щелочи на процесс получения Ц холодным натронным способом находится в пределах 9,3—13,7% (от веса абсолютно сухой древесины) при конц-ии щелока 25—50 *г/л*. Гофрированный картон из натронной Ц значительно прочнее такого же картона, выработанного из технич. нейтр. сульфитной осиновой полу-Ц. Из смеси беленой натронной Ц из осины, сульфатной сосновой Ц и беленой древесной массы возможно вырабатывать печатную бумагу с покрытием и без покрытия. Л. Михеева

64903. Методика определения эффективности промывки целлюлозы на вакуум-фильтрах. Зубович Т. И., Бум. пром-сть, 1956, № 11, 2—6

Разработана методика, позволяющая определять эффективность работы промывных однозонных и двухзонных вакуум-фильтров в зависимости от числа ступеней промывки, уд. расхода воды, конц-ии массы на барабане в момент удаления ее с фильтра и перед зоной спрысков, кол-ва последних и конц-ии массы в ванне фильтра. Установлено, что отбор в-ва щелока составляет ~96% при 4-ступенчатой промывке на однозонных фильтрах, на двухзонных этот эффект достигается в случае 6-ступенчатой промывки. Устанавливать более 3—4 спрысков на одну ступень нецелесообразно. При применении двухзонных фильтров и малом числе ступеней промывки имеет большое значение конц-ия массы перед зоной спрысков, кол-во спрысков оказывает небольшое влияние на эффект промывки. При постоянном числе ступеней важнейшим фактором, определяющим эффективность промывки, является разбавление щелока, которое регулируется изменением либо расхода воды, либо конц-ии массы на выходе с барабана. Качество целлюлозы в зависимости от способа варки и степени провара значительно влияет на результат промывки. Л. Михеева

64904. Биологическая устойчивость низкозамещенных эфиров целлюлозы. Петропавловский Г. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 486—489

В результате опытов по изучению разрушающего действия *Cytophaga* на целлюлозные препараты установлено, что низкозамещ. метил- и этилцеллюлозы (содержание алкоксилов выше 3%) устойчивы к действию целлюлозоразрушающих бактерий. Коммерческая водорастворимая метилцеллюлоза (т. е. имеющая содержание OCH_3 26—28%) вообще не подвергается бактериальному или грибковому разложению. А. Х.

64905. Этерификация оксиэтилцеллюлозы. Сирацути, Курияма, Обана (ヒドロキシエチルセルロースのエステル化反應について 白土榮一郎, 栗山捨三, 尾花昭三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 205—208 (японск.)

Оксиэтилцеллюлозу (I), полученную из вискозной целлюлозы, и α-целлюлозу этерифицируют фталевым ангидридом или малеиновым ангидридом (II) в C_6H_5OH или крезоле с янтарным ангидридом, или II в CH_3COOH или в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (с добавлением или без добавления CH_3COONa); т-ра 50° во всех случаях. Изучены степень этерификации, степень поперечного сшивания и набухания в C_5H_5N полученных продуктов. Этерификация проходит легко; получают поперечно-сшитые (в разной степени) продукты; однако при р-ции с I наблюдается частичное разложение I. Э. Тукачинская

64906. **Регенерация серы и тепла из сульфитных щелоков. Солюс Н. Г., Максимов В. И.,** Бум. пром-сть, 1956, № 11, 16—17

Щелок из котлов по окончании варки подается по трубопроводу в реципиент (вертикальный цилиндрич. бак), в котором он вследствие резкого снижения давления разбрызгивается, вскипает и из него интенсивно выделяется SO_2. Последний вместе с парами направляется через верхнюю отводную трубу в спиральные теплообменники, откуда кислый конденсат идет в отбельный цех, а SO_2 в кислотные башни; щелок с т-рой ~95° из нижней части реципиента перекачивается на спирт. з-д. Достигается экономия тепла в пределах 0,1 *мг/кал* и 10 *кг* серы на 1 *т* сваренной целлюлозы. Л. Михеева

64907. **Номограмма для вязкости отработанных сульфитных щелоков. Дейвис** (Nomograph for viscosity of waste sulfite liquor. Davis D. S.), Paper Ind., 1956, **37,** № 12, 1107 (англ.)

Зависимость вязкости сульфитных щелоков от т-ры выражена ур-нием $\mu = at^b - 0{,}12$, где μ — вязкость в спуазах, t — т-ра в градусах Фаренгейта, и a и b — функции конц-ии. Для его решения предложена номограмма. Ю. Вендельштейн

64908. **Система перемещения плава из запасных резервуаров в каустизаторы регенерационной установки. Стосс** (Salt cake feeding in chemical recovery unit. Stoess H. A., Jr), Tappi, 1954, **37,** № 6, 216А—217А (англ.)

Рекомендуется взамен шнекового питателя и транспортера, используемых в настоящее время при подаче плава в каустизационные баки, применять пневматич. подачу, состоящую из питателя вибрационного типа, измельчителя, вращающегося воздушного питателя и циклона, устанавливаемого над баками для растворения плава. М. Белецкая

64909. **Новая технологическая схема получения таллового масла. Герасимов** (Нова технологична схема за получаване на талово масло. Герасимов Михаил), Тежка промишленост, 1955, **4,** № 11, 30—39 (болг.)

Рассмотрены схемы получения сырого таллового масла (ТМ) и его фракций из сульфатного мыла. Сульфатное мыло разлагают 30%-ной H_2SO_4 (сначала на холоду, затем продуванием паром); по отстаивании ТМ отделяют от рассола, возвращаемого в произ-во, промывают горячей водой и просушивают при 115°. Из 2 *кг* мыла получается 1 *кг* ТМ со следующими показателями: $[n]D$ 1,5095; кислотное число 160,6; йодное число 155; неомыляемых в-в 8,9%, смоляных к-т 38,9%, жирных к-т 49,3%. По другим схемам для получения ТМ применяют конц. H_2SO_4; свободные к-ты либо извлекают бензином по мере отщепления, либо переводят в сульфокислоты. Высушенное ТМ разгоняют под вакуумом: при 230°/680 *мм* отгоняется фракция жирных к-т, выше 230° — фракция смоляных к-т с выпадающими кристаллами, ~250° — полностью кристаллизующаяся фракция, содержащая канифоль. Сырое ТМ очищают также при помощи отбеливающих глин (2%); после фильтрпрессования при 120° масло пригодно для произ-ва оконной замазки и олифы; отмечается присутствие в жирных к-тах линолевой к-ты, а не олеиновой. З. Бобырь

64910. **Очистка дымовых газов содорегенерационных печей. Иншаков М. Д.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлоз. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 25—41

Исследована эффективность работы электрофильтров Сегежского ЦБК, применяемых для улавливания содопродуктов, уносимых дымовыми газами при сжигании черных щелоков. Установлено, что для однопольного вертикального электрофильтра типа СС-5 и СС-7 невозможно достичь коэф. порядка 95—98%. Сухие 2-, 3-польные электрофильтры позволяют достичь высокой степени очистки дымовых газов (их недостатки: высокая установочная стоимость, большие габариты, не улавливают SO_2 и дурнопахнущие в-ва, требуют высококвалифицированного обслуживающего персонала). Мокрые способы очистки не имеют этих недостатков. Рекомендуются устроенные на этом принципе пенный и турбулентный пылеуловители. Л. Михеева

64911. **Метод подбора оптимального гранулометрического состава и средней зернистости дефибрерных камней. Ласкеев П. Х.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлоз. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 42—52

Разработан метод и на его основании оптимальный гранулометрич. состав камней всех марок, по которому строится гранулометрич. кривая для каждой марки камня. Л. М.

64912. **Химический анализ целлюлоз (применительно к целлюлозе из багассы), используемых в производстве бумаг.—** (Analisis quimico de pulpas utilizadas en la fabricacion del papel, con aplicacion a la pulpa de bagazo.—), Bol. ofic. Asoc. técn. azucareros Cuba, 1956, **15,** № 4, 239—245 (исп.)

Методики, предлагаемые Институтом планирования центрального университета в провинции Лас-Вильяс (Las Villas) на Кубе. М. Нагорский

64913. **К характеристике беленой химической целлюлозы. Зартен** (Beitrag zur Charakterisierung von gebleichten Chemiezellstoffen. Sarten Paula), Das Papier, 1956, **10,** № 23-24, 554—564 (нем.; рез. англ., франц.)

Для характеристики беленой хим. целлюлозы (БХЦ) модифицированы известные и разработаны новые методы анализа. Уточнение метода Гальзе позволило определить остаточный лигнин в БХЦ. С помощью определения неразлагаемых к-тами силикатов удалось установить наличие реакционноспособных кремниевых к-т в беленой вискозной целлюлозе, значительно влияющих на коэф. фильтрации в вискозном процессе. Указано на существенное значение содержащихся в БХЦ тонких волокон (волокон О по Тенгквисту), экстрактивных в-в и грубоволокнистого материала. Описан новый метод, позволяющий количественно определять степень пожелтения БХЦ (путем измерения светопроницаемости с помощью колориметра). Продолжительность набухания, гомогенность и растворимые полиозы древесины определялись по впитываемости р-ра NaOH картоном, изготовленным из БХЦ. Для различных методов анализа приведены предельные значения, характеризующие БХЦ хорошего качества. Ю. Вендельштейн

64914. **Определение карбоксильных групп в целлюлозе. Самуэльсон, Веннерблум** (Determination of carboxyl groups in cellulose. Samuelson Olof, Wennerblom Axel), Svensk papperstidn, 1955, **58,** № 19, 713—716 (англ.; рез. шведск., нем.)

Введены изменения в алкалиметрич. метод определения COOH-групп (Neale S. M., Stringfellow W. A., Trans. Faraday Soc., 1937, **33,** 881) в целлюлозе (Ц) применительно к Ц невосстанавливающего типа, и особенно для хлопка, деструктированного в процессе бучения. Точность метода повышена за счет: 1) повышения pH конечной точки первой ступени обратного титрования до ~8 (индикатор — конц. р-р фенолфталеина: 1 *г*/100 *мл* спирта), 2) проведения второй ступени обратного титрования до более низкого pH в отсутствие навески Ц (дотитровывание р-ра после кипячения с целью исключения влияния CO_2). Обратное титрование до конечной точки при pH 5—6 в присутствии Ц, карбоксильные группы которой имеют слабокислый характер (pK ~4), приводило к зани-

женным значениям содержания СООН-групп. При введении указанных изменений в методику было найдено 2,05 вместо 1,63; 2,51 вместо 1,98 и 3,11 вместо 2,34 *м-экв* СООН на 100 *г* Ц. Показано, что при определении СООН-групп Ц должна находиться в щел. р-ре ⩾40 час. А. Яшунская

64915. **Нормативы запасов сырья и материалов на целлюлозно-бумажных предприятиях. Иоффе О. Г.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 111—122

Дана методика расчета норм запаса материалов массового и периодич. потребления. А. Х.

64916. **Бумажная промышленность Пакистана. Бурки** (Pakistan's paper industry. Burki H. K.), New Commonwealth, 1957, **33**, № 4, 169—171 (англ.)

Бумажная пром-сть в Пакистане организована в 1951 г. В настоящее время там производят 24 000 *т* бумаги почти всех сортов и 15 000 *т* картона в год, з-ды работают на новейшем оборудовании. Главным источником сырья служит бамбук. Быстрый рост последнего обеспечивает сырьем ежегодное произ-во 0,5 млн. *т* бумаги. Ю. Вендельштейн

64917. **Бумажная фабрика «Белград».**— (Fabrika hartije Beograd.—), Tehnika, 1956, **11**, № 5, 044—046 (серб.-хорв.)

Приведены производственные показатели работы ф-ки. З. Б.

64918. **Автоматизация целлюлозно-бумажной промышленности. Риган** (Automation in the pulp and paper industry. Reagan Creed H.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 8, 82—84, 105 (англ.)

Описаны схемы автоматизации процессов: поддержание установленной величины pH массы, регулирование веса 1 $м^2$ бумаги в процессе изготовления ее на бумагоделательной машине и регулирование работы парового котла. М. Белецкая

64919. **Успехи в области приготовления бумажной массы. Питерсон** (Napredak u načinu pripreme smjese za proizvodnju papira. Peterson F. T.), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 4, 72—77 (сербо-хорв.)

Рассмотрены методы и аппараты для приготовления бумажной массы и приведены графики изменения свойств бумаги в зависимости от степени обработки массы. З. Б.

64920. **Свойства турбулентного потока, его влияние на хлопьеобразование и формование бумажного полотна и значение для конструкции напускного устройства. Часть II. Мардон, Мер** (Die Eigenschaften der turbulenten Strömung, ihr Einfluß auf Flockulation und Blattbildung und ihre Berücksichtigung bei der Konstruktion von Stoffaufläufen. Teil II. Mardon J., Meer W. van der), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 20, 810—813; № 21, 847—851; № 22, 883—885 (нем.)

Рассмотрены основные гидродинамич. законы в приложении к течению волокнистых суспензий: напряжение сдвига в потоке непосредственно у стенки, обмен сил в турбулентном потоке. Дана характеристика пограничного слоя, потока суспензии, огибающего преграду, потока суспензии в открытых каналах. Рассмотрены основные конструкции напускных устройств для бумажной массы с точки зрения гидродинамики. Волокнистая суспензия подводится к напорному ящику бумагоделательной машины пятью различными способами: 1) самотеком с помощью желоба от узлоловителей; 2) посредством системы разветвленных трубопроводов; 3) конич. распределителем потока; 4) поперечным потокораспределителем с подводом массы с двух сторон и с выходом массы вверх через щель; 5) с помощью потокораспределителя с так называемым «замороженным потоком». Дана характеристика отмеченных выше потокораспределителей. Напорные ящики строятся трех основных типов: с регулируемыми стенками, с полностью закрытым подводом и с переливом. В свою очередь, закрытые напорные ящики разделяются на ящики, в которых напор обусловлен только давлением массного насоса, и на ящики с воздушной подушкой. Описаны и приведены рисунки всех этих конструкций напорных устройств. Часть I см. РЖХим, 1957, 59206. С. Иванов

64921. **Некоторые исследования по размолу соломенной целлюлозы. Недервен, Хелленберг** (Einige Untersuchungen über das Mahlen von Strohzellstoff. Nederveen G. van, Hellenberg G. H.), Das Papier, 1955, **9**, № 1/2, 1—6 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовались соломенные целлюлозы (СЦ) (моносульфатная, сульфатная и хлорная) и древесные целлюлозы (ДЦ) из лиственной и хвойной древесины. Все виды СЦ, в отличие от ДЦ, имеют высокое содержание пентозанов (25%) и более высокое содержание золы (ДЦ содержат 5% пентозанов). Отбеленая СЦ по качеству одинакова с ДЦ, но сопротивление разрыву меньше. Поведение СЦ при размоле зависит от величины pH среды. Установлено, что для достижения определенной степени размола на мельнице Лампена при pH 4,5 продолжительность размола больше, чем при pH 5—7. Установлено, что при сохранении механич. свойств, время размола смеси СЦ и ДЦ значительно короче, чем отдельных компонентов. Для смешанной при размоле целлюлозы сокращается также время обезвоживания при отливе листа. А. Колосова

64922. **Распределение наполнителя в бумаге. Мак, Клёй** (Die Verteilung des Füllstoffgehaltes über den Querschnitt der Papierdicke. Mack Heinz, Kleu Bernd), Das Papier, 1956, **10**, № 23-24, 564—566 (нем.; рез. англ., франц.)

Путем разделения бумаги (Б) на несколько слоев, параллельных плоскости Б (микротомом), и определения содержания золы в каждом слое установлено, что кол-во наполнителя в толще Б постепенно уменьшается в направлении от суконной к сеточной стороне Б. М. Белецкая

64923. **Роль pH в бумажной промышленности. Гранди** (The role of pH in the paper industry. Grundy K. W.), World's Paper Trade Rev., 1956, **146**, № 1, 70, 72 (англ.)

Отмечается, что поддержание определенных значений pH по всему производственному процессу (отбелка целлюлозы, размол, проклейка, очистка производственной воды) обеспечивает получение продукции требуемого качества и экономию хим. реагентов. М. Белецкая

64924. **Особенности технологии производства высокозольной типографской бумаги. Волкова Т. П.,** Бум. пром-сть, 1957, № 5, 15—18

Введение квасцов в 2 приема значительно повышает удержание наполнителя в бумаге (Б). Кол-во квасцов, необходимое для осаждения частиц наполнителя, не должно превышать миним. значения, установленного для данных условий. Применение каолина сухого обогащения повышает степень его удержания. Б с большим содержанием наполнителя имеет хорошие печатные свойства. Предлагается повысить норму зольности Б, предусмотренную стандартом 5621—50. А. Хованская

64925. **Сухой способ изготовления длинноволокнистой бумаги. Дмитриев М. Д., Бондаренко М. В.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 53—69

Метод сухого формования при помощи кардочесальных машин позволяет вырабатывать только продольно-прочную бумагу (Б), которая в ряде случаев не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к крепо-

сти Б в поперечном направлении. Для выработки Б одинаковой прочности в поперечном и продольном направлении, Б высокого веса, а также картона разработана система новой листообразующей машины, которая позволяет вырабатывать Б и картон самого разнообразного назначения из многочисленных видов сырья как растительного, так и неорганич. происхождения (асбест, слюда, стекло, шлаковая вата). По данному способу вырабатывается ротопленочная, кабельная длинноволокнистая и реставрационная Б, бинты, слюдяная и стеклянная Б, толевый и линолеумный картон. Л. Михеева

64926. **Опыты по применению оптически отбеливающих веществ. Мартон, Кобор** (Optikai fehérítési kisérletek. Marton Istvánné, Kóbor Lídia), Papír-és nyomdatechn., 1956, 8, № 10, 309—310 (венг.; рез. русск., нем.)

В готовую бумажную массу (в ролл) добавляли 0,3—0,2% (на сухое в-во) предварительно растворенного в воде Оптинол AF. Из такой массы получены бумаги не ниже 90,5% белизны. Исходные сульфатная или сульфитная целлюлозы имели 76% белизны. Г. Юдкович

64927. **Применение алюмината натрия в бумажном производстве. Берг** (Uses of sodium aluminate in the paper industry. Berg Harvey E.), Tappi, 1956, 39, № 1, A153—A155 (англ.)

64928. **Вопросы бумажной и картонной тары. Хейсс** (Die ingenieurmäßige Behandlung von Verpackungsfragen unter besonderer Berücksichtigung von Papier und Pappe. Heiss Rudolf), Das Papier, 1956, 10, № 3-4, 37—41 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены способы определения механич. прочности тары из плотного и гофрированного картона, с объяснением причин повреждения и вида таких повреждений в местах сгиба упаковок. Освещено значение связующих в процессе склеивания бумаги и картона, а также произ-ва водо- и паронепроницаемой упаковки, с рассмотрением особенностей расчета и построения для нее кривых изменения изотермы сорбции паров воды. Установлено, что наилучшие результаты, при машинном изготовлении упаковочных изделий, наблюдаются при использовании картонов, сорбционная способность которых составляет 2—15 $г/м^2$ в сутки (при падении влажности от 65—0%). Фольгированные алюминием картоны в этом отношении ведут себя лучше, водо- и паропроницаемость их порядка 0,2 $г/м^2$ в сутки и ниже. М. Белецкая

64929. **Использование отходов древесины на нижних складах леспромхозов для производства строительного картона. Малютин В. Н.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 148—153

Размол щепы предусмотрен на дефибраторах, производительностью по волокну до 9 *т* в сутки. Пропарку щепы производят в камере дефибратора паром давл. 8—10 *ат*, что облегчает размол и дает лучшее волокно. Плиты сушат в сушильном устройстве, в котором теплоносителем служат топочные газы. Себестоимость 1 *т* продукции определена в 650—740 руб. Уд. расходы на 1 *т* древесноволокнистых плит: древесины — 2,7 плотных $м^3$; глинозема — 35 *кг*, канифоли — 20 *кг*, каустич. соды — 2,2 *кг*, кремнефтористого натрия — 5 *кг*, топливной древесины для сушки — 22 плотных $м^3$, электроэнергии 500 *квт*. Л. Михеева

64930. **Использование коры в производстве древесноволокнистых плит. Шапиро А. Д.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 163—175

Содержание коры мокрой окорки в плитах (П) доводят до 75%, ножевой окорки до 100%. П с содержанием 75% коры имеют удовлетворительные физ.-мех. показатели, лучший внешний вид и более низкий коэф. теплопроводности по сравнению с древесноволокнистыми П. Теплоизолирующие П из коры при соответствующем антисептировании (кремнефтористый натрий в кол-ве 0,5% от веса массы) по грибостойкости не уступает стандартным П. Кора должна измельчаться только на рубильных станках барабанного типа, перед которыми устанавливается магнитный сепаратор. Основные процессы: отлив, прессование, сушка и отделка П при использовании коры не изменяются. Приведены схемы произ-ва П, рассчитанные на поточное произ-во типовых предприятий с применением длинносеточных плитоделательных машин непрерывного действия, вакуумформующих машин ЦНИИБ и новой высокопроизводительной карусельной машины ЦНИИБ, предназначенной для произ-ва волокнистых П из труднообезвоживаемой массы. Последняя рекомендуется для произ-ва П с применением коры. Л. Михеева

64931. **Защитные покрытия для целлюлозно-бумажных предприятий. Кредентсер** (Protective coatings for the pulp and paper mill. Kredentser H.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 4, 143—144 (англ.)

Описаны состав и свойства различных защитных покрытий для защиты мягких сталей, чугуна, бетона, кирпичной кладки, дерева, алюминия и других материалов. М. Белецкая

64932. **Работа диэлектрического влагомера на газетной бумагоделательной машине. Вестеринен** (Käyttökokemuksia paperin dielektrisestä kosteudenmittarista sanomalehtipaperikoneella. Vesterinen Kalevi), Paperi ja puu, 1956, 38, № 4, 231—236 (финск.; рез. англ.)

Описана конструкция и принцип работы влагомера диэлектрич. типа 712, изготовляемого фирмой «Пауль Липпке» (Германия), и результаты работы такого прибора, установленного на бумагоделательной машине фирмы Бевойт, изготовляющей газетную бумагу (ширина 7162 *мм*). Точность работы установки ± 0,5%. Отмечается ряд преимуществ работы такого прибора против влагомеров других типов. М. Белецкая

64933 Д. **Исследование сравнительной устойчивости ацетальной связи в целлюлозе и других полисахаридах к действию гидролизующих реагентов. Конкин А. А.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. текстильн. ин-т, М., 1957

64934 П. **Усовершенствование процессов и аппаратуры для очистки живицы перед разгонкой. Курре** (Perfectionnements aux procédés et appareillages de térébenthinage des gemmes avant distillation. Courret Emille). Франц. пат. 1109063, 20.01.56

Для получения высококачеств. скипидара и канифоли живицу, расплавленную при 70—75° действием острого пара, отфильтровывают предварительно от крупных загрязнений. Вторично фильтруют через очень мелкое сито при 85—95° для удаления мельчайших пылинок «перца»; и отделяют отстоявшуюся воду декантацией. Оборудование состоит из смесительного аппарата с паровым инжектором, фильтра с легко заменяемыми ситами, декантатора и всасывающих и нагнетающих насосов; отдельные части аппарата соединены трубопроводом, для разгонки применяется обычное оборудование. Аппаратура пригодна для работы как прерывным, так и непрерывным способом. Приведена схема установки. Н. Рудакова

64935 П. **Метод обработки целлюлозусодержащих растительных материалов, богатых пентозанами. Мольденхауэр, Кох, Лехнер** (Method of pro-

cessing cellulose-bearing vegetable matter rich in pentosan. Moldenhauer Otto, Koch Friedrich, Lechner Richard) [Phrix-Werkt, A.-G.]. Канадск. пат. 519021, 29.11.55

Проводят предварительный кислотный гидролиз целлюлозусодержащих растительных материалов, богатых пентозанами, осахаривают оставшийся материал и кристаллизуют виноградный сахар из сахарного р-ра. Маточный р-р после отделения сахара прибавляют к гидролизату от предварительного гидролиза, и полученную смесь сбраживают на спирт. Спирт извлекают дистилляцией, а оставшийся после дистилляции р-р обрабатывают с целью утилизации пентоз. М. Шпунтова

64936 П. Соединение меди, хрома и мышьяка для предохранения древесины. Мак-Махон (Copper, chromium, arsenic compound for wood preserving. McMahon William) [Western Electric Co. Inc.]. Канадск. пат. 510579, 1.03.55

Средства для антисептирования древесины состоят из ингредиентов, которые при растворении в воде способны реагировать с отдельными составными частями древесины с образованием соединений, нерастворимых в воде. Указанными ингредиентами являются хромовый ангидрид и гидроокись или карбонат, или хромат, или бихромат или арсенат меди. Хромовый ангидрид прибавляется в кол-ве, достаточном для обеспечения растворимости соединения меди в воде. Пример: Антисептирующий состав содержит водн. р-р хромового ангидрида (10—20 ч.), гидроокиси меди (6—9 ч.) и мышьякового ангидрида (5—15 ч.). Гидроокись меди можно заменить карбонатом меди. Предложен также кислый пропитывающий р-р для предохранения древесины. К. Бочкарев

64937 П. Способ производства суррогатной карандашной древесины из местных пород. Цукригель (Způsob výroby náhražkového dřeva tužkařského z domácích dřev. Zukriegel Jan). Чехосл. пат. 83715, 3.01.55

Древесину сульфитируют для удаления отдельных ее компонентов, после чего пропитывают масляными эмульсиями, чтобы облегчить ее обработку: резание, склеивание, покрытие лаками. Пример: Сухую древесину (Д) без сучков, размером 45 × 6 × 8 *см*, обрабатывают в котле нормальной сернистой к-той при 0,5 *ат* в течение 30 мин. с последующим повышением давления до 4 *ат* и варят еще 3 часа. Затем прекращают подачу пара, как при варке целлюлозы. Через час давление снижают и Д заливают холодной водой. После охлаждения Д воду выпускают, Д промывают холодной водой до pH 6, укладывают в штабели и сушат на воздухе в тени при 20°. Сушку продолжают в сушилке при 40°, постепенно повышая т-ру до 60—70° при постоянном обдувании древесины воздухом и отводе возникающих паров, до относительной влажности 7—10%. Сухую Д помещают в котел, где ее морят красителем (кедровый коричневый) в кол-ве 0,3% с добавкой эмульгированного жира 6% и воды под давл. 4—20 *ат* в течение 0,5—4 час. в зависимости от давления; затем Д извлекают из котла и высушивают. Б. Адамец

64938 П. Способ активирования целлюлозы перед ацетилированием. Иноуэ (アセテート用パルプの活性化法· 井上郁), [新日本窒素肥料株式會社, Синнихон тиссо хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 93, 17.01.55

250 ч. целлюлозы, содержащей 96% α-целлюлозы, погружают на 2 часа при 45° в р-р, содержащий 850 ч. 99%-ной CH_3COOH, 60 ч. 96%-ного $(CH_3CO)_2O$ и 0,75 ч. сульфоуксусной к-ты, затем ацетилируют при 40° и оставляют для созревания при 60° как обычно. Э. Тукачинская

64939 П. Обработка отработанного сульфитного щелока и продукты из него. Расселл, Крейг, Берд, Мейдер (Treatment of waste sulphite liquor and products thereof. Russell John K., Craig David, Byrd Gerald J., Maeder Richard L.) [Lignosol Chemicals Ltd]. Пат. США 2727028, 13.12.55

К отработанному сульфитному щелоку добавляют SO_2 в кол-ве, обеспечивающем эквимолярные соотношения SO_2 и извести, нейтрализуют щелок до pH ≥ 6,5 добавлением NH_3, NH_4OH, $Mg(OH)_2$ или NaOH, удаляют образовавшийся кристаллич. $CaSO_3$ и затем концентрируют щелок. М. Шпунтова

64940 П. Производство бумаги, предохраняющей от коррозии (Production of antitarnish paper) [Dominion Cellulose, Ltd]. Англ. пат. 726803, 23.03.55

Бумагу, используемую для упаковки металлич. изделий, изготовляют обычным путем, но с добавлением в целлюлозную массу при ее размоле: а) водорастворимой соли меди, свинца, цинка или кадмия и осаждением на волокна целлюлозы их тонкодисперсных углекислых или смолянокислых солей, образующихся в процессе добавления к массе растворимого в воде карбоната или водорастворимой соли смоляных к-т, или б) водорастворимой соли карбоксиметилцеллюлозы, с осаждением на волокна ее нерастворимой соли, образующейся в процессе последующего добавления в массу водорастворимой соли меди, свинца, цинка или кадмия. В случае осаждения на волокнистый материал основной соли углекислой меди бумага, полученная из такой массы, характеризуется изменением своего цвета, когда антикоррозийные свойства ее ослабевают. М. Белецкая

64941 П. Аппарат для деаэрации жидкой суспензии. Кларк, Викарио, Лайонс, Смит, Хикки (Apparatus for de-aerating a liquid suspension. Clark Carleton L., Vicario Carlo, Lyons Cornelius J., Smith James A., Hickey William W.) [The Rotareaed Corp]. Канадск. пат. 519514, 13.12.55

Аппарат для обработки текучей целлюлозной массы с целью ее деаэрации состоит: из горизонтального сосуда, находящегося под вакуумом; устройства для создания разрежения в верхней части сосуда; устройства для поддержания уровня обрабатываемой массы в нижней части сосуда; устройства для удаления деаэрированной массы из сосуда; большого кол-ва спрысковых насадок в верхней части сосуда, из которых масса распыляется, а также приспособлений для восприятия распыленной массы, расположенных против насадок, и коллектора для подачи массы к насадкам. Дан схематич. рисунок аппарата. С. Иванов

См. также: Строение гемицеллюлозы туи 63599; ксилана из норвежской ели 63603. Определение теплоемкости в парах метилового спирта вблизи критич. состояния 62993. Разделение смеси крезолов 64467. Терпены и их р-ции 63610, 63611. Кинетика окисления абиетата Ва 63163. Определение смоляных и оксисмоляных к-т методом адсорбционной хроматографии 63818. Поглощение ультразвука в некоторых спиртах 62994. Распространение ультразвука в смесях спиртов 63163. Определение: ацетона, бутилового, этилового спиртов 63815; редуцирующих в-в 65064; этилового спирта 65065, 65066. Превращения целлюлозы при повышенных т-рах 63592, 63748; теплоты набухания и растворения нитроцеллюлозы 63699. Набухание регенерированной целлюлозы 63705. Мерсеризация целлюлозы 64544. Калибровка транспортных труб для ацетилцеллюлозы 63723. Характеристика парафинов 64396. Применение пластиков в цел.-бум. промышленности 64697. Сточные воды 64266.

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

64942. **Новое в производстве синтетических волокон. Нарита** (合成纖維工業化の新情勢. 成田時治), 化纖月報, Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 6, 23—31 (японск.)

История развития произ-ва синтетич. волокон. Основное направление развития синтетич. волокон в Японии — произ-во полиамидного, полиэфирного, полиакрилонитрильного, поливинилхлоридного волокон, волокна из полимочевин. Подчеркивается влияние метода формования волокна на его свойства. Приведены данные по влиянию светопогоды на различные волокна. Ким Хван

64943. **Всплываемость и набухание листовой вискозной целлюлозы. Влияние условий формования целлюлозного листа и мерсеризации. Бурген** (Floating and swelling of rayon pulp sheets in the viscose process. Importance of conditions during sheet formation and steeping. Borgen Gerd Lystad), Norsk skogind., 1955, 9, № 11, 437—445 (англ.; рез. норв.)

С помощью весового метода и гигрометра были определены всплываемость, величина набухания, вес 1 $м^2$ листа, скорость сорбции щелочи для трех типов вискозной целлюлозы (I) в листах в зависимости от условий обработки I на целлюлозном з-де: степени отжима мокрой и сухой I, т-ры сушки, содержания влаги, времени хранения. Всплываемость I в листовой форме уменьшается с увеличением отжима мокрой и сухой I, с уменьшением веса листа, с повышением т-ры сушки, с уменьшением времени размола I, уменьшением содержания α-целлюлозы и воды в I, с увеличением т-ры мерсеризации и зависит от времени заполнения мерсеризационной ванны щелочью. Почти во всех случаях одновременно с уменьшением всплываемости возрастает набухание I в щелочи. Для каждого типа I существует оптимальное время заполнения ванны пресса. При хранении листовой I в течение нескольких месяцев всплываемость уменьшается и затруднения при мерсеризации становятся меньше. А. Пакшвер

64944. **Белковые волокна. Травничек** (Chemoproteinová vlákna. Trávníček Zdeněk), Textil, 1957, 12, № 2, 66—67 (чешск.)

Краткий обзор современного состояния произ-ва белковых волокон из казеина и растительных белков, а также более высококачеств. заменителей шерсти — полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон. Л. Песин

64945. **Поливинилхлоридное волокно «Тевилон».—** (ポリ塩化ビニール纖維 — ,,テビロン‘‘), 日化協月報 Никкакё гэппо, 1956, 9, № 10, 28—32; 化纖月報, Касэн гэппо, Japan Chem. Fibres Monthly, 1956, 9, № 9, 39—43 (японск.)

История развития произ-ва поливинилхлоридных волокон и технология получения волокна «тевилон» из р-ра поливинилхлорида в смесях $(CH_3)_2CO$ с C_6H_6 или $(CH_3)_2CO$ с CCl_4 по сухому методу прядения. Полученное волокно (уд. в. 1,38) имеет прочность в сухом и мокром состоянии для нити бесконечной длины 3—37 *г/денье*, для штапеля 2,5—3,0 *г/денье*, устойчиво к действию к-т, щелочей и светопогоде, по прочности к двойному изгибу близко к шерсти. Волокно можно использовать для произ-ва одежных тканей, рыболовных сетей, фильтровальных и электроизоляционных материалов. Ким Хван

64946. **Новый завод по производству терилена. Труман** (In funzione un nuovo impianto per la produzione del terylene. Trueman Bernard), Idrocarburi, 1955, 4, № 8, 41—42 (итал.)

Описывается пуск з-да териленового волокна, по пат. фирмы I. C. I. в Вилтоне (Англия). Стоимость капиталовложений оценивается в 20 млн. ф. ст. Производительность з-да на 1956 г. предполагалась в 10 000 *т*, пополам шелка и штапельного волокна. Приводятся краткие данные о свойствах териленового волокна, его применении и о развитии его произ-ва в ряде других стран. Д. Кантер

64947. **Свойства растворов низкозамещенных ксантогенатов. Никитин Н. И., Абрамова Е. А.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 2, 253—260

Определение степени полимеризации (СП) целлюлозы, регенерированной на отдельных стадиях получения вискозных р-ров, показало, что замораживание ксантогенатов в щел. р-ре не приводит к деструкции целлюлозы. СП до замораживания 255 и 269, после замораживания 270 и 286 соответственно. Гидролизуемость целлюлозы, регенерированной из р-ров низкозамещ. ксантогенатов, полученных при добавлении 4—5% CS_2 и подвергнутых замораживанию, увеличивается на 25—31% по сравнению с целлюлозой, регенерированной из незамороженных р-ров. Для р-ров ксантогенатов, полученных после замораживания и самопроизвольного оттаивания, установлено снижение начальной вязкости на 30—40%, а также значительная устойчивость этих р-ров; р-ры низкозамещ. ксантогенатов коагулируют через 25—28 суток, в то время как обычные вискозные р-ры застудневают на 13—15 сутки. Установлено также снижение начальной вязкости обычных вискозных р-ров на 15% и увеличение стабильности после их замораживания и последующего самопроизвольного оттаивания. Определение зрелости р-ров низкозамещ. ксантогенатов показало, что хлораммониевые числа не характеризуют устойчивости этих р-ров во времени. Показатели зрелости свежеприготовленных р-ров, полученных при добавлении 13—14% CS_2 от α-целлюлозы найдены по NH_4Cl 14—15 (при содержании NaOH в вискозе 10%) и 8—9 (при 6,8—7% NaOH). Р-ры низкозамещ. ксантогенатов, полученные при добавлении 6% CS_2 (6,8% NaOH в вискозе), имели зрелость 4—6,5 и были весьма стабильны. А. Яшунская

64948. **Замечания об окрашивании и применении виполана. Гралинский** (Uwagi o barwieniu i zastosowaniu wipolanu. Graliński Mirosław), Włókiennictwo, 1956, 5, № 4, 86—87 (польск.)

Экономические основы произ-ва казеинового волокна виполана (В) и развитие произ-ва В в Польше. Приводятся свойства В, их устойчивость к действию разб. к-т и щелочей и моли. Лодзинская ф-ка искусств. волокон выпустила облагороженный В, именуемый «виполан U», который имеет прочность на разрыв на 10—15% выше по сравнению с обычным В. M. Kowalski

64949. **Исследование методов улучшения эластических свойств винилона. VI. Смешанное ацеталирование нониловым альдегидом и ацеталилмоносульфидом или нониловым альдегидом и бензальдегидом. Мори, Сакураи, Танака, Накамура** (ビニロンの彈性度向上に關する研究. 第 6 報. ノナール化とアセタリールモノサルファイドによるアセタール化及びベンザール化との混合アセタール化について 森昇, 櫻井潔, 田中毅, 中村尚史), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 4, 245—248 (японск.; рез. англ.)

Волокно винилон с хорошими эластич. свойствами и улучшенной термостабильностью в сухом и мокром состояниях может быть получено ацеталированием ацеталилмоносульфидом до или после обработки нониловым альдегидом (I). При смешанном ацеталиро-

вании I и ацеталилмоносульфидом или I и бензальдегидом свойства волокон зависят от условий проведения р-ции. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 63431.

А. Волохина

64950. Синтетические волокна. Травничек (Chemická vlákna. Polyurethanová vlákna. Trávníček Zdeněk), Textil, 1956, 11, № 6, 165; № 7, 197 (чешск.)

Краткий обзор методов получения, свойств и применения волокон из поливинилхлорида, поливинилового спирта и полиуретановых волокон. Л. Песин

64951. Кислотный гидролиз вискозного шелка. Цуда (酸加水分解によるレーヨン糸の Accessibility について. 津田禎三), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэйён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1956, 11, № 2, 45—47 (японск.; рез. англ.)

Вискозное волокно с тонкой оболочкой или без нее, спряденное в ванну, содержащую небольшое кол-во цинка или свободную от него, труднее подвергается гидролизу по сравнению с волокном, имеющим толстую оболочку и спряденным в ванну с большим содержанием цинка. А. Волохина

64952. Производство в Англии и США нетканых склеенных изделий. Аббенхейм (British and U. S. bonding interests. Abbenheim P.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, 31, № 1, 51—53 (англ.)

Приводятся техно-экономич. данные о развитии в Англии и США произ-ва нетканых изделий из склеенных волокон. Большинство нетканых изделий производится в черно-белых тонах. Склеивание производят пропиткой параллельных волокон каучуковым латексом. Описана установка для получения таких тканей, напр., из основы, содержащей 90% белых и 10% окрашенных найлоновых нитей с последующей обработкой при 203—205°, т. е. при т-ре близкой к т-ре плавления.

А. Пашквер

64953 П. Ацетилирование гидратцеллюлозного волокна. Сакурада, Сакагути, Нагаи (纖維素纖維の酢化法. 櫻田一郎, 坂口康義, 永井一弘), [東邦レーヨン株式會社, Хигасикуни рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 5096, 23.07.55

Для снижения расхода $(CH_3CO)_2O$ и времени ацетилирования производят ацетилирование гидратцеллюлозных волокон с предварительной обработкой волокна р-ром CH_3COOK, напр. волокно погружают в 30%-ный водн. р-р CH_3COOK (модуль 1 : 20), удаляют воду при 70—100° и сушат волокно почти до абсолютно сухого. Сухое волокно погружают в $(CH_3CO)_2O$ (100 вес. ч. $(CH_3CO)_2O$ на 1 ч. волокна) при 120° на 30 мин. Отмытое и высушенное волокно содержит 58% ацетильных групп. Волокно 4,11 денье имеет прочность в сухом состоянии 1,35 *г/денье*, в мокром 0,83 *г/денье*, удлинение 14,4 и 26,3% соответственно. Ким Хван

64954 П. Способ вытягивания пряжи из искусственных волокон. Фрирсон, Гудалл (Processes for stretching artificial yarns. Frearson Thomas B., Goodall Edgar A.) [Camille Dreyfus]. Канадск. пат. 509577, 25.01.55

Для повышения прочности пряжу из термопластичных органич. производных целлюлозы, напр. ацетата целлюлозы, в больших мотках с суммарным денье > 100 000, предварительно вытягивают в сухом виде до 60—80% от максимально возможного при обычных условиях (для ацетатного волокна 2—20% от ее первоначальной длины); затем обрабатывают горячей водой или влажным или насыщ. паром при т-ре > 100° (для всех реагентов) и при этом растягивают до пятикратной величины от ее первоначальной длины.

С. Светов

См. также: Обработка целлюлозных волокон 64563, 64566. Механизм набухания регенерированной целлюлозы 63705. Мерсеризация целлюлозы 64344. Транспортные трубы для р-ров ацетилцеллюлозы 63723. Диэлектрич. св-ва волокон 63725.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

64955. Оборудование и техника извлечения пальмового масла в Черной Африке. Поляков (Les techniques et matériels d'extraction de l'huile de palme en Afrique Noire. Poliakoff J.), Inds et trav. outremer, 1955, 3, № 17, 233—235; № 18, 295—302 (франц.)

Приведены ботанич. характеристика и хим. состав плода пальмового дерева; области применения неочищ. и рафинированного пальмового масла; принципиальная схема и краткое описание процессов переработки пальмового плода. Краткое описание оборудования и технологии извлечения масла на трех типах маслозаводов — кустарных з-дах с годовой производительностью 100—150 *т* М, з-дах с производительностью 250—300 *т* М в год и з-дах с производительностью 1000—4000 *т* М в год, построенных в период 1948—1951 гг. Приведены схемы размещения оборудования на з-дах указанных типов и географич. размещение более крупных заводов. Г. Фрид

64956. Опыты по улучшению технологии получения масла из помола зародышей риса. Яки (Kisérletek a rizscsiralisztből való olajnyerés technológiájának megjavítására. Jáky Miklós), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, július — augusztus, 9—13 (венг.)

Приведены результаты изучения изменений, происходящих при хранении сырого помола зародышей риса в течение 2 месяцев. Установлено 10—12-кратное повышение перекисного числа (ПЧ) масла и повышение кислотного числа (КЧ) с 81 до 179,8, причем содержание масла в помоле оставалось почти без изменения (14,9%). При хранении обжаренного помола наблюдалось лишь 4-кратное повышение ПЧ и повышение КЧ с 142,6 до 145,6. Приведены также результаты изучения экстракции масла бензином в разных условиях подготовки сырого помола. После экстракции масла из обжаренного помола зародышей риса получается твердый остаток, содержащий (в %) (в скобках — данные о сырье): 29,2 крахмала (25,6), 1,1 масла (11,9), 12,6 сахаров (10,9), который может служить сырьем при получении спирта. Г. Юдкович

64957. К вопросу хранения высокомасличных семян подсолнечника. Лесюнс А. А., Маслоб.-жир пром-сть, 1956, № 7, 12—13

Опыт ряда з-дов УССР показал целесообразность хранения высокомасличных семян подсолнечника строго по влажности и сортности, чем обеспечивается снижение сырьевых потерь и высокое качество продукции. Описан также опыт применения активного вентилирования на Приколотнянском з-де, для чего в полу склада прорыта траншея шириной 1 *м*, глубиной 0,8 *м* и длиной 23 *м*. Поверх траншеи уложены деревянные рейки, покрытые бывшими в употреблении ситами № 4. Траншея с торцовой части заканчивается железной горловиной, к которой присоединен центробежный вентилятор № 5. При пуске вентилятора воздушный поток проникает в толщу всей массы складированных семян, снижает их т-ру и выводит влажный воздух.

Г. Фрид

64958. Очистка фильтрпрессовых салфеток. Ермаков Б. Ф., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, 1, 38

Описан экстрактор, применяемый на Винницком маслоэкстракционном заводе. Производительность 60—90 салфеток в сутки. Сокращен расход фильтровальной

ткани до 0,2 $м^2$ на 1 *т* масла, исключено применение каустич. соды, жидкого стекла для стирки салфеток; увеличен выход масла. М. Рейбах

64959. **Действие атмосферных агентов и минеральных кислот на жиры. Омыление. Барбера, Буснелли** (Azione degli agenti atmosferici e degli acidi minerali sui grassi. Saponifizione. Barbera Aldo, Busnelli Armando), Laniera, 1956, **70**, № 10, 943, 945, 947—949, 951, 953—955, 957, 959—961 (итал.)

Описано действие влаги, света, O_2 (в различных условиях), разб. HCl, H_2SO_4, HNO_3, конц. H_2SO_4, HNO_2, Cl_2, Br_2, J_2, S_2 и S_2Cl_2 на животный жир, кокосовое, оливковое и касторовое масла, воски, ланолин и олеин. Кроме того, кратко изложены технологич. процессы получения указанных жиров, их состав, физ.-хим. свойства, характеристики и области применения (в основном в текстильной пром-сти). А. Марин

64960. **Новый метод контроля поведения рафинированных масел и жидких жирных кислот при охлаждении. I. Мартиненги, Балестрини. II. Балестрини, Мартиненги, Самая** (Nuovo metodo di controllo del comportamento al freddo degli oli raffinati e degli acidi grassi liquidi. I. Martinenghi G. B., Balestrini G. II. Balestrini G., Martinenghi G. B., Samaja B. M.), Olearia, 1956, **10**, № 9-10, 192—194; № 11-12, 238—241 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

I. Метод состоит в определении т-ры начала помутнения, точек затвердения, текучести и прозрачности: критич. т-ра, при которой растительное масло остается жидким, находится между точками начала помутнения и прозрачности. На определение всех этих показателей требуется ⩽ 30 мин.

II. Приведены результаты исследований 24 проб рафинированных растительных масел, растительных масел с повышенной кислотностью и жирных к-т. А. Марин

64961. **Разделение смеси стеарина и олеина при помощи гексана. Сообщение I. Распределение неомыляемых между стеариновой и олеиновой фракциями. Сообщение II. Промывка стеариновой фракции. Мартиненги** (Stearina e oleina per frazionamento con esano. I nota — Ripartizione del non saponificato tra la frazione stearica e l'oleica. II nota. Lavaggio della frazione stearica. Martinenghi G. B.), Olearia, 1956, **10**, № 7-8, 123—129; № 9-10, 185—187 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

I. При разделении стеарина (I) и олеина (II) кристаллизацией из гексана (III) (при т-рах от —20° до +5°) продукт получается лучше и чище, чем при обработке метанолом. Осадки быстро отсасываются, лучше очищаются при промывке. I при этом методе практически свободен от неомыляемых. Он имеет очень низкое йодное число (ЙЧ), более высокую т-ру застывания. Результаты опытов позволили провести испытания на полузаводской установке. Л. Фрейдкин

II. Описаны 2 способа разделения смеси I и II этим методом: непосредственной промывкой III стеаринового осадка или его переосаждением. Из приготовленной смеси жирных к-т (в вес. ч.: технич. пальмитиновая к-та 31, технич. стеариновая к-та 20, олеиновая к-та 49 и олеиновая к-та из животного жира 1) осаждением I при —20° и промывкой III при 0° получили: 47,4% I [т. заст. 54,7°, ЙЧ 1,6, число омыления 211,5, кислотное число 211,0], 32,6% II [начальная точка помутнения (НТП) 3°, точка прозрачности (ТП), 12°, ЙЧ 85,5], 20% пальмитиновой фракции [НТП 16°, ТП 25—26°]. Полученный этим способом I лучшего качества, чем полученный методом переосаждения, выход на ~12,0% выше. А. Марин

64962. **Рафинация хлопкового масла. Пилетт, Баго** (Raffinage de l'huile. Pilette M., Bagot Y.), Oléagineux, 1956, **11**, № 10, 627—629; № 11, 715—722; № 12, 797—808 (франц.)

Приведен состав соапстока и кратко описаны методы выделения из него масла. Описан непрерывный метод получения мыла фирмы Sharples, приведена схема установки. Подробно описан метод непрерывного осветления масла, основанный на принципе противотока с применением адсорбентов (разные натуральные или обработанные глины и активированный уголь), его фильтрация, рекуперация адсорбированного масла и лабор. испытания готового продукта. Приведены схемы применяемого оборудования. Даны американские стандарты нейтрализованного и осветленного хлопкового масла. Описан процесс дезодорации хлопкового масла в вакууме (5—6 *мм* рт. ст., 170—180° или 230°) непрерывным, полупрерывным и прерывным способами. Даны схемы и кратко описаны принципы работы дезодораторов: непрерывного действия конструкции Egrot, применяемого в основном в теплых странах, фирмы Foster Wheeler Co. и фирмы Olier, работа которого основана на принципе противотока; полупрерывного действия марки Votator, фирмы Girdler et. Co. Кратко изложен процесс демаргаринизации масла — охлаждение (холодной водой, NH_3, SO_2, CH_3Cl, CH_2Cl_2 и др.) его до <5° и удаление (фильтрпрессами) образовавшихся кристаллов (в основном дипалмитоолеин и в незначительном кол-ве дистеароолеин), кол-во которых зависит от сорта семян и способов их обработки. Дана схема установки Wursfer и Sanger и описан принцип ее работы. Указано на успешные лабор. исследования по применению для демаргаринизации смеси из 85% ацетона и 15% гексана. Даны физ.-хим. характеристики некоторых образцов бразильских, суданских и американских хлопковых масел. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 36154. А. Марин

64963. **Новый метод рафинации соевого масла. Хейс, Вольф** (Novel method for refining soybean oil. Hayes Lester P., Wolff Hans), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1956, **33**, № 10, 440—442 (англ.)

К нагретому до 60° соевому маслу (М) добавляют при перемешивании (15 мин.) небольшое кол-во $(CH_3CO)_2O$ (0,1% от веса масла), после чего М подвергают гидратации 1,5% воды (30 мин.). Затем водн. слой, содержащий фосфатиды, отделяют центрифугированием, а М, содержащее некоторое кол-во $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH, промывают 10% воды при 60—70°. Промытое и высушенное М можно использовать непосредственно, либо после отбелки и дезодорации применять как для технич., так и для пищевых целей. Потери в процессе обработки $(CH_3CO)_2O$ и гидратации составляют 3%, потери при дезодорации 0,6% (т. е. только 70% от потерь при щел. рафинации). Гидратационный осадок содержит небольшое кол-во CH_3COOH и следы $(CH_3CO)_2O$, которые удаляются высушиванием под вакуумом. Получаемый соевый лецитин обладает такими же свойствами, как и при обычном способе его извлечения. Способ пригоден и для рафинации других масел с незначительным содержанием красящих в-в (напр. арахисового масла), однако применение его для рафинации хлопкового и кукурузного масел не обеспечивает возможности их эффективной отбелки отбельными землями или активированным углем. Г. Фрид

64964. **Нормализованная аппаратура рафинирования масел. Аппарат для отбелки масел. Намысловский** (Znormowana aparatura rafinacyjna. Bielnik. Namysłowski Stefan), Techn. przem. spożywsz., 1956, **5**, № 12, 404—407 (польск.)

Обсуждено значение отдельных операций в полной схеме рафинации масел, даны рекомендации для осуществления оптимальных условий рафинации, указаны способ предварительного определения потерь масла, схема и метод активирования отбельных земель. При-

веден эскиз с размерами и описание нормализованной конструкции универсального вакуум-аппарата объемом 20 $м^3$ (с мешалкой), в котором может производиться нейтр-ция, промывка, сушка и отбелка масел.

Ю. Скорецкий

64965. **Применение супердекантаторов для обработки граксы. Мрочков К. А., Гусев А. И.,** Рыб. х-во, 1956, № 12, 24—28

Для извлечения максим. кол-ва жира из граксы (Г) (до 93% от его содержания) рекомендуется отделять плотную часть Г от жидкой и для этого применять горизонтальные или вертикальные непрерывно действующие центрифуги системы SOC и Де-Лаваля, называемые супердекантаторами. Их производительность 6—8 *т* Г в час зависит от механич. состава Г и высоты ее подачи. Применение супердекантатора Де-Лаваля на китобазе «Слава» позволило снизить потери жира, отходящего с плотной частью Г, с 12 до 3% и общие потери жира при обработке Г с 18 до 7%. Сепарирование отделенных супердекантатором граксовых вод, содержащих ~ 15% плотных в-в, рекомендуется осуществлять на грязевом сепараторе марки ИСБ производительностью от 2,5 до 5,5 *т* в час. Жир, полученный сепарированием граксовых вод, является пищевым и дополняет выход пищевого жира с товарной туши кита до 97%. Высушиванием плотной массы можно получить высококачественную кормовую мясо-костную муку (5—8% от веса Г). Показан общий вид супердекантатора. Приведен баланс жира при переработке Г на вибраситах и супердекантаторе.

В. Долговский

64966. **Термическая полимеризация жира каракатицы, обработанного малеиновой кислотой, и его высыхающие свойства. Марумо, Накадзима, Томияма** (（マレイン酸處理 イカ油の重合と乾燥性. 丸茂秀雄, 中島昭, 富山新一）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 424—429 (японск.)

Фракцию жира каракатицы (кислотное число (КЧ) 0,8, йодное число (ЙЧ) 198,2, мол. в. 896, число омыления 180,1) обрабатывают малеиновой к-той (2% к маслу) при 250° в течение 2 час. и получают масло с ЙЧ 150,4 и КЧ 8,7. Его подвергают дополнительной полимеризации в колбе, наполненной инертным газом при 230, 280 и 300° в течение различного времени (до 12 час.). Найдено, что энергия активации процесса полимеризации равна 12,8 *ккал/моль*. Полученный полимеризат представляет собой хорошее сырье для произ-ва красок и лаков. Различные испытания полимеризата как пленкообразующего материала показали результаты, сходные с полученными для льняного масла.

Н. Соловьева

64967. **Термическая полимеризация жира каракатицы, обработанного фталевой кислотой, и его высыхающие свойства. Марумо, Накадзима, Томияма** (フタル酸處理イカ油の重合と乾燥性・丸茂秀雄，中島昭，富山新一），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 58, № 6, 430—432 (японск.)

Жир каракатицы (см. пред. реферат) обрабатывают фталевым ангидридом (2% к весу масла) при 250° в течение 2 час. и получают масло с КЧ 60, ЙЧ 158,7. Обработанное масло затем полимеризуют при 230, 250 и 280° различное время (до 20 час.). Определена константа скорости по значению ЙЧ. Энергия активации р-ции полимеризации 18,3 *ккал/моль*. Высыхающие свойства полимеризованного масла удовлетворительны. Подтверждается, что механизм полимеризации такой же, как и при обработке масла малеиновой к-той.

Н. Соловьева

64968. **Термическая полимеризация жира каракатицы и его высыхающие свойства. Марумо, Накадзима, Томияма** (イカ分別油の重合と乾燥性. 丸茂秀雄, 中島昭, 富山新一）, 工業化學雜誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 432—436 (японск.)

Фракция жира каракатицы, подобная образцам, обработанным малеиновой и фталевой к-тами (см. пред. рефераты), подвергалась полимеризации при 230, 250 и 280° в течение различного времени (до 18 час.). Константа скорости полимеризации, вычисленная по изменению ЙЧ, и энергия активации полимеризации (18,3 *ккал/моль*) подобны тому, что известно для жира, обработанного фталевой к-той. Ацетильные числа полимеризованного масла практически не меняются. Это указывает, что моно- и диглицериды в исходном масле изменились незначительно в процессе полимеризации. Результаты показывают, что присутствие свободных к-т в масле ограничивает применение масла как сырья для произ-ва лаков, но возможность применения его в этих целях увеличивается этерификацией с двуосновными к-тами.

Н. Соловьева

64969. **Изучение природы изменения цвета рыбьих жиров. IX. Нонака, Комацу. X. Нонака** (魚油の油燒に關する研究. IX. 野中順三九, 小松勝. X. 野中順三九）, 日本水產學會誌. Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Scient. Fisheries, 1954, 20, № 1, 46—49; № 4, 319—322 (японск.; рез. англ.)

IX. Масло *Pleurogrammus azonus*, окислившееся самопроизвольно до красного цвета, после щел. очистки дает бледно-желтое масло с прогорклым запахом; оставленное при ~ 20° в окрашенной склянке образует желтую пленку на поверхности. Число омыления (ЧО) пленки 225,6, содержание оксикислот (ОК) 23,44%, жидкая фаза имела ЧО 139,4 и ОК 1,27%. В масле *Cololabis saira* наблюдается близкое соотношение между вязкостью и кол-вом ОК, полученных продуванием воздухом при 55°. В полностью желатинированном масле ОК почти вдвое больше, чем в исходном масле. Оксидированное при 122° в течение 10 час. льняное масло превращается в линоксин, содержание ОК в котором 34,17%; в эфирорастворимой части 28,41 и в эфиронерастворимой части 54,27%. Обсуждается образование геля в масле в отношении присутствия окрашенных окисленных к-т.

X. Изучались продукты, вызывающие изменение цвета подвергнутой аэрации олеиновой к-ты (I). Получены данные, указывающие, что источником окрашенных в-в являются карбонилсодержащие к-ты. Хроматографией на бумаге 2,4-динитрофенилгидразонов доказано присутствие полуальдегида азелаиновой к-ты и 9,10-дикетостеариновой к-ты в кислотно-карбонильной фракции, окисленной на воздухе I. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 76557.

Н. Соловьева

64970. **Ингибиторы соевого и оливкового масел. Хейман** (Über Inhibitole des Soja- und Olivenöls. Vorläufige Mitteilung. Heimann W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 5, 343—347 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Даны результаты изучения свойств естественных ингибиторов (И), содержащихся в природных соевом (СМ) и оливковом (ОМ) маслах. И получали из неомыляемой части СМ и ОМ хроматографией на Al_2O_3 (петр. эф., т. кип. 50—70°) или непосредственно хроматографией исходных СМ и ОМ. Установлено, что И, выделенные из СМ и ОМ, хорошо адсорбируются Al_2O_3 и содержатся в верхней трети колонки. И, выделенные из СМ, полностью растворяются в петр. эф., ацетоне, спирте, выделенные из ОМ — полностью растворяются в петр. эф., труднее в ацетоне и частично в спирте. Растворимость И в соответствующих р-рителях позволяет извлекать их из остатков после прессования масел. При катализирующем действии металлов (Cu и Fe) на процесс окисления СМ и ОМ найдено, что И оказывают стабилизирующее действие в конц-ии 0,3%.

Результаты испытания антиокислительного действия И, полученных двумя способами, введенных в СМ и ОМ, и данные по растворимости И в ацетоне, спирте и эфире выражены графически. А. Войцеховская

64971. **Относительная устойчивость смешанного и непосредственно затвердевшего гидрогенизированного масла земляного ореха. Р о й, Г у х а** (Relative stability of blended and straighthardened hydrogenated groundnut oils. R o y B. R., G u h a B. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15, № 8**, C 192—C 194 (англ.)

Изучена относительная устойчивость гидрированного жира, полученного из масла земляного ореха (ГМ) и ГМ, смешанного с жидким маслом земляного ореха (ЖМ). Каждый образец содержал 5% кунжутного масла и имел т. пл. 37°. Образцы имели хорошую оценку, не содержали перекисей, кислотное число 0,12—0,14. Отмечается, что способность или неспособность жира противостоять окислению не является функцией его общей степени ненасыщенности, а определяется, в основном, содержанием в жире полиэтиленовых к-т или, точнее, конц-ией активных метиленовых групп. Перекисные числа образцов ЖМ в запечатанных банках сначала возрастают, но после 2—3 месяцев хранения начинают уменьшаться. Этого не наблюдается в случае ГМ в закрытых банках. В приоткрытых банках в образцах ЖМ наблюдалось устойчивое повышение перекисных чисел. Образцы, имеющие большое содержание рафинированного ЖМ, показывали большие скорости образования перекисей и к-т. М. Стребейко

64972. **Кинетика гидрогенизации чистых алифатических эфиров. 1. Моноолефиновые системы. Метиловый эфир олеиновой кислоты. В а н д е н х ё в е л** (The kinetics of the hydrogenation of pure fatty esters. 1. Mono olefinic systems: Methyl oleate. V a n d e n h e u v e l F r a n z A.), J. Amer. Oil Chemist's, 1956, **22**, № 8, 347—350 (англ.)

Изучалась кинетика гидрогенизации чистого метилового эфира олеиновой к-ты на Ni- и Pt-катализаторах. Процесс проводился при 25° и 760 *мм* рт. ст. в этиловом спирте, а в другой серии опытов в дибутиловом эфире. Гидрогенизация на никеле шла по первому порядку. При применении Pt-катализатора найдены более сложные соотношения, в частности за счет диффузионных явлений. Н. Соловьева

64973. **Отрицательный катализ при расщеплении масел. Н и с и д з а в а, К а н н о, Т а д а, О к у я м а** (油脂の貯藏中に生じるトイッチェル氏式油脂分解劑に對する負觸媒の性質について・西澤恭助，菅野俊六，多田省吾，奥山四郎),工業化學雜誌, Kōgё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. chem. Sec., 1955, **58**, № 8, 578—582 (японск.)

Расщепление соевого или рапсового масел с помощью реактива Твитчела (I) изучалось в отношении предварительной обработки, продолжительности процесса и т. д. Обсужден механизм расщепления с учетом наличия в маслах отрицательного катализатора, тормозящего процесс. Указано, что избыток I, предварительная обработка масел посредством I или разб. H_2SO_4, или смесью I и H_2SO_4, или нагревание удаляют катализатор и это ускоряет расщепление.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 10, 7482 b. Katsuya Inouye

64974. **Из опыта эксплуатации аппарата ТНБ для непрерывного карбонатного омыления расщепленных жиров. Б е с п я т о в М. П., П р е о б р а ж е н с к а я Е. А., П о л с т я н о й В. И.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 7, 29—30

Двухлетняя эксплуатация заводской установки показала возможность достаточно полной нейтр-ции свободных жирных к-т, для чего необходимо подогревать р-р Na_2CO_3 до 95°, а расщепленный жир до 105—115° и обеспечить хорошую тепловую изоляцию аппарата и его обогрев глухим паром. Указанные условия, а также выделение значительного кол-ва тепла при нейтр-ции свободных жирных к-т способствует перегреву обрабатываемой массы и испарению из нее части воды, что приводит к интенсивному перемешиванию массы и ускорению процесса нейтр-ции. При производительности аппарата 2,5 *т/час* расщепленного жира степень нейтр-ции свободных жирных к-т может при указанных условиях достигнуть 95%, а кол-во избыточной углекислой соды, считая на карбонатную массу, $\leqslant$ 0,2—0,4%. Г. Фрид

64975. **Синтетические жирные кислоты и методика расчета непрерывной дистилляции. К о л д о в к и н А. Я., Б о д а н А. Н.,** Химия и технол. топливо, 1956, № 6, 1—8

Приводится методика расчета непрерывной дистилляции синтетич. жирных к-т (ЖК), в основу которого положен закон Рауля — Дальтона. Предлагается принципиальная технологич. схема непрерывной фракционировки ЖК в ректификационных колоннах. Расчет последних может быть произведен по методу расчета колонн для разделения газовых смесей (неравномерно выкипающих) — по методу потарельчатого расчета. Дается краткий обзор методов фракционирования ЖК. Б. Энглин

64976. **К вопросу обработки глицериновых вод. С п и н о в Р. И., К а м и н с к и й Н. А., Д м и т р и е в а Н. А., П а с е ч н и к М. С.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 1, 36—37

1-я глицериновая вода (ГВ), получаемая способом безреактивного расщепления жиров, содержит ~0,3% жирных к-т (ЖК), дающих стойкую эмульсию; это вызывает необходимость обработки известковым молоком, что требует применения дополнительной аппаратуры и рабочей силы, увеличивает потери и снижает качество технич. глицерина. Проведены опыты по подбору оптимальных условий получения ГВ с миним. содержанием ЖК. В результате получена ГВ, содержащая 18—19% глицерина, 0,14—0,2% ЖК при глубине расщепления 84—85%. Проведены опыты по упариванию ГВ с незначительным содержанием ЖК с последующим отделением их от глицерина путем отстаивания, охлаждения и фильтрации. Указано на эффективность этого метода. Приведены результаты анализов глицерина, полученного из ГВ после обработки известковым молоком и без обработки, указывающие на преимущества нового способа. Э. Симановская

64977. **К рефрактометрии жиров. V. Рефрактометрия молочного жира. Сообщение 1. К а у ф м а н, Т и м е** (Zur Refraktometrie der Fette V: Die Schmelzrefraktion der Butter. 1. Mitt. K a u f m a n n H. P., T h i e m e J. G.), Fette, Seiten, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 4, 247—253 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены данные о хим. составе и физ.-хим. константах молочного жира, пальмового масла, жиров с преимущественным содержанием лауриновой к-ты, свиного жира. Приведены также данные о составе молочного жира. Исследована зависимость коэф. преломления от т-ры (РЖХим, 1956, 27485, 27486) для 1) молочного жира, полученного при различных способах охлаждения растопленного сливочного масла, а также свиного жира и пальмового масла; 2) твердой фазы молочного, говяжьего и свиного жиров, а также кокосового масла. Часть I см. РЖХим, 1956, 56480. Н. З.

64978. **Новое в технологии получения твердых жиров и в производстве маргарина. Л у о т т и** (Nuovi aspetti nella tecnologia della plastificazione delle materie grasse e della fabbricazione della margarina. L u o t t i E d o a r d o), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 11, 384—388 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Подчеркивается необходимость модернизации про-

из-ва маргарина введением новой аппаратуры, работающей непрерывно, в закрытой системе и под давлением. Даны схемы и описана работа установки и ее узлов фирмы Шредер (Любек), в которой все стадии обработки сырья до упаковки готового продукта проводятся в закрытой системе. Указано, что для получения продукта высокого качества растительное масло и другие жиры должны иметь кислотность $\leqslant 0,05$, не содержать нерастворимых в-в и остатков мыла ($< 0,002\%$), быть бесцветными и не иметь запаха. А. Марин

64979. Этерификация кислых жиров. Витка (Zur direkten Veresterung saurer Fette. Wittka F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 1, 1—3; № 2, 27—28 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждены методы обработки кислых жиров (КЖ) для перевода их в пищевые. Отмечены недостатки методов рафинации, нейтр-ции дистилляцией свободных жирных к-т (ЖК) и этерификации ЖК, получаемых расщеплением и дистилляцией КЖ. Подробно разобран метод прямой этерификации КЖ с техно-экономич. точки зрения. Указаны преимущества этого способа. Приведены расчеты стоимости пищевых жиров, полученных прямой этерификацией КЖ и этерификацией предварительно дистиллированных ЖК, для масел земляного ореха и оливкового, из которых видно преимущество метода прямой этерификации. Обсуждены причины позднего внедрения в пром-сть метода прямой этерификации (ПЭ) КЖ и обсуждено влияние предварительной обработки КЖ, химикатов, р-рителей и пр. на качество жира ПЭ. Отмечено, что экстракция гексаном дает жиры с меньшим кол-вом загрязнений, препятствующих ПЭ, по сравнению с CS_2 и трихлорэтиленом. Предварительная очистка жиров перед ПЭ является важнейшей проблемой. Успех ее зависит от выбора методики очистки в соответствии с особенностями находящихся в жире загрязнений. Г. Шураев

64980. Значение карнаубского воска. Швейсхеймер (Karnaubawachs nach wie vor ein Wachs von großer Bedeutung. Schweisheimer), Parfüm. und Kosmetic, 1956, 37, № 6, 297—298, 301 (нем.)

Обсуждаются: вопрос целесообразности и использования карнаубского воска (В), замена его синтетич. заменителями, а также причины, порождающие неравномерность поступления на рынок и резкое колебание цен на В. Отмечается, что ни один из синтетич. заменителей не обладает свойствами, присущими В. Описано происхождение В, хим. состав и дана характеристика сортов, существующих на рынке. Указана краткая технология произ-ва В в Бразилии. Е. Шепеленкова

64981. Производство шерстяного жира в Англии. Парментьер (Die Wollfett-Erzeugung in England. Parmentier Benno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 20, 598 (нем.)

Обзор развития произ-ва. Технологич. процесс заключается в обработке паром эмульсии неочищ. шерстяного жира, освобождении от загрязнений, предварительном осветлении и удалении свободных жирных к-т нейтр-цией в специально сконструированных котлах. Для полного осветления продукт обрабатывают в танках из нержавеющей стали сжатым воздухом с последующей отбелкой. После этого ланолин очищают на суперцентрифугах. Для окончательного обезвоживания и удаления запаха ланолин вновь подвергают продувке сжатым воздухом. Г. Шураев

64982. Термически стабильные синтетические церезины и восковые сплавы. Родзаевская В. Д., Билик Н. П., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 7, 17—19

Испытывалась при 110—120° в течение длительного времени (до 300 час.) термич. устойчивость синтетич. церезина товарного (Ц) и очищенного (ОЦ) H_2SO_4 как в чистом виде, так и с присадками, в качестве которых применялись *n*-оксидифениламин (I), дифениламин (II) и триэтаноламин, а также сплавов из Ц и ОЦ с бориславским церезином, ОЦ и шорсинского церезина, Ц и ОЦ с бакинским петролатумом. Установлено, что на Ц присадки не оказывают стабилизующего действия и что ОЦ хорошо стабилизируется 0,01% I. Термически устойчивые сплавы получаются: из 70% бориславского церезина, 30% Ц и 0,01 I или 0,1% II; из 60% ОЦ и 40% бориславского церезина и из 70% ОЦ и 30% бакинского церезина. А. Соснина

64983. Из опыта Львовского мыловаренного завода. Рубин А. И. Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 1, 39

Проведены работы по усовершенствованию рамы мылохолодильной машины. Воздух удаляется по всей поверхности рамы, в связи с чем карманы в плитах мыла не образуются. Уменьшены размеры рам. Все это снижает кол-во возвратных отходов с 10 до 2—2,5%, содержание жирных к-т в мыле, поступающем на резку, 60,2—60,5%. Г. Мелешкина

64984. Опытная установка для получения мыла и детергентов. Хилд (A soap and detergent pilot plant. Heald Robert F.), Industr and Engng Chem., 1957, 49, № 3, Part 1, 338—346 (англ.)

Представлены технологич. схемы получения ядрового, туалетного, гранулированного мыл, жидкого и сухого детергентов и схема административно-хозяйственного управления. Е. Киселева

64985. О производстве некоторых видов мыла. Вебер (Seifenherstellung und Kuriositäten im Ausland. Weber K. L.), Seife-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 3, 49—51 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано получение олеинового 45%-ного мыла (М) с жидким стеклом и содой, 25%-ного М из масла косточек винограда с наполнителем, эшвегерского и жидкого М, вырабатываемых в разных странах Европы и Америки. Описано приготовление М с жидким стеклом на основе ядрового М. Указано, что это М содержит очень незначительное кол-во NaOH, не деформируется при хранении, не покрывается налетом солей и отличается хорошим внешним видом и белым цветом. Сода вводится в сухом состоянии, после чего добавляется жидкое стекло уд. в 1,220—1,231 до получения 40%-ного М. Приведена рецептура эшвегерского М. Г. Шураев

64986. Новые виды продукции при непрерывном способе производства. Люринг (Kontinuierliche Fertigung führt zu neuartigen Fabrikaten. Lüring W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 21, 607 (нем.)

Указано, что непрерывный способ произ-ва мыла придает продукту особую структуру и вид, свойственные более пилированным, чем хозяйственным мылам, хотя они и содержат меньший процент жирных к-т (ЖК). На оборудовании непрерывного действия целесообразно производить частично высушенное кусковое мыло с содержанием 70% ЖК, хозяйственное — с наполнителем, туалетное с меньшим содержанием ЖК, но с компенсирующими добавками, выравнивающими недостаточную подсушенность мыла и сообщающими ему хорошие свойства. Такое мыло отличается пластичностью и хорошими косметич. свойствами без увеличения расхода (истираемости) при потреблении. Целесообразно производить также прозрачное твердое хозяйственное и туалетное мыло без р-рителей как с низким, так и с высоким содержанием ЖК. Наиболее подходящим для этой цели является способ произ-ва «Meccaniche Moderne», при котором процесс охлаждения способствует образованию прозрачности. Г. Шураев

64987. Отпотевание мыла. Кавагути, Нобори (石鹸の發汗に關する研究・川口道太郎，登廣三），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 8, 573—575 (японск.)

Приведены результаты определения скорости высыхания нейтр. и щел. мыл при разных т-рах (20—30°) и различной относительной влажности воздуха.

Н. Соловьева

64988. **Процессы прогоркания мыл и устранение их.** Готшальдт (Über Verderbensvorgänge bei Seifen und ihre Verhütung. Gottschaldt W.), Fette Seifen, Austrichmittel, 1956, 58, № 9, 757—762 (нем.)

Обзор. Библ. 78 назв. Ф. Н.

64989. **Моющее средство для рук.** Шварц (Händereinigungsmittel. Schwarz Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 23, 692—693 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В качестве моющих средств для мытья рук производственных рабочих используют пасты и порошки, состоящие главным образом из мыла (с добавкой к нему алкилсульфата), песка, опилок, пемзы. Для предохранения от высыхания пасты и улучшения ее качеств добавляют глицерин, р-р казеина, альгинат натрия и др. В качестве пережиривающих средств добавляют вазелиновое масло, шерстяной жир. Ф. Неволин

64990. **Сравнительные испытания моющих средств в жесткой воде.** Ольденрот (Vergleichende Prüfungen von Haushaltwaschmittel in Hartwasser. Oldenroth O.), Wäscherei-Techn. und-Chem., 1956, № 8, 550—552; Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 9, 753—757 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны результаты испытания трех образцов моющих средств, содержащих мыло, двух образцов синтетич. моющих средств, содержащих соду и четырех образцов синтетич. моющих средств, не содержащих соды. Высказано мнение, что лабор. стирки не могут дать полного представления о ценности моющих средств. Ф. Неволин

64991. **Пена, как носитель загрязнений.** Ольденрот (Schaum als Schmuzträger? Oldenroth O.), Fette, Seifen, Austrichmittel, 1956, 58, № 9, 727—730 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведенными опытами с р-рами мыла и двух синтетич. моющих средств показано, что загрязнения переходят в пену в очень небольшом кол-ве, основная масса их остается в моющем р-ре. Ф. Неволин

64992. **Обзор пенообразователей и коллекторов, применяемых в Японии.** Сэто (わが國で使用されている起泡劑と捕收劑について・瀬戸英太郎）, 日本鑛業會誌, Нихон когёкайси, J. Mining Inst. Japan; 1955, 71, № 807, 591—594 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что за 1954 г. японские флотационные ф-ки применили флотационных реагентов: ~600 *т* пенообразователей и 1200 *т* коллекторов при переработке 6 млн. *т* руды. Наибольшее применение в качестве флотирующих средств находят эфирные масла (сосновое и камфорные масла). Около 200 *т* соснового масла ввозят из США. Крезол и высшие спирты в настоящее время применяются редко. В качестве коллекторов применяют ксантогенаты, главным образом — этилксантогенат. Увеличивается потребление аэрофлотов как жидких (главным образом аэрофлот № 25), так и сухих (аэрофлот № 208). Коллекторные реагенты употребляются на цинковых флотационных ф-ках. На углеобогатительных ф-ках единственными флотореагентами являются продукты коксовой пром-сти: креозот и среднее масло. Н. Соловьева

64993. **Фракции таллового масла как собиратели при флотации шеелита.** Лившиц А. К., Обреимова Л. И., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 148—154

В качестве заменителя олеиновой к-ты исследованы 2 фракции вакуумной разгонки таллового масла, обогащенные непредельными жирными к-тами и отличающиеся пониженным содержанием смоляных к-т — до 3,2% в 1-й фракции и до 27,8% во 2-й фракции. Показано, что по своему флотационному действию фракции таллового масла не уступают технич. олеиновой к-те 1-го сорта. При пониженных же т-рах пульпы (10°) 1-я фракция даже превосходит олеиновую к-ту по селективности и эффективности действия.

М. Липец

64994. **Усовершенствование технологии производства и качества крезиловых аэрофлотов (технических дикрезилдитиофосфатов).** Идельсон Е. М., Лившиц А. К., Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 140—147

Предложен измененный технологич. режим получения аэрофлотов (А), состоящий в том, что прогрев реакционной массы: пятисернистого фосфора и крезола, проводится при $\leqslant 140°$ — во избежание разложения дикрезилдитиофосфорной к-ты (I). Получаемые по новой технологии образцы А отличаются постоянным и высоким содержанием I и низким содержанием смолистых в-в, определяемых по разработанному авторами полуколич. методу. Лабор. испытания А при селективной флотации полиметаллич. руд показали, что эффективность их действия особенно сказывается на скорости флотации. Промышленные испытания А, проведенные на двух обогатительных ф-ках, показали, что уд. расход опытного А на 1 *т* руды может быть снижен на 20—40% по сравнению с обычным А без ухудшения показателей флотации. С 1954 г. предложенный метод принят для заводского произ-ва.

М. Липец

64995 П. **Усовершенствование способа получения оливкового масла.** Глю (Perfectionnements aux procédés d'extraction de l'huile d'olive. Glud Gérard-Emile). Франц. пат. 11116261, 07.05.56

Способ, дающий повышенные выходы, состоит в центрифугировании измельченных маслин с автоматич. выгрузкой осадка после удаления перфорированной стенки чашки. Мутное масло, полученное после первого центрифугирования, направляют во 2-ю центрифугу (Ц), а остатки, состоящие из мякоти и воды, поступают в 3-ю Ц, из которой мутное масло направляют для дополнительной очистки во 2-ю Ц. Этот процесс можно осуществить на одной Ц, проводя указанные операции последовательно. Приведена схема центрифугирования и разрез Ц. В. Красева

64996 П. **Метод защиты и хранения сырья животного происхождения для производства муки и масла.** Нутеварп, Баккен (Method of preservation and storing of animal raw material for the production of flour and oil. Notevarp Olav, Bakken Kare J.). Канад. пат. 513046, 24.05.55

Для предохранения рыбьего и китового сырья, применяемого для произ-ва муки и жиров, хранят его в непроницаемых для жидкости резервуарах, в водн. р-рах, содержащих 0,5—2 *г* (на 1 *кг* сырья) нитритов щел. металлов, NH_4NO_2 или $Ca(NO_2)_2$. Р-ра берется такое кол-во, чтобы закрыть им куски материала, предотвращая доступ воздуха. Г. Молдованская

64997 П. **Способ извлечения холестерина из соапстока.** Уэно, Сонэ (油滓より濃縮せるコレステリンを採取する方法・上野庚次郎, 曾根博), [理研ビタミン油株式會社, Рикэн битамин-ю кабусики кайся]. Японск. пат. 6882, 23.10.54

1,4 *кг* соапстока, полученного при рафинации рыбьего жира, омыляют при > 70° 60 *г* NaOH и разлагают 160 *г* H_2SO_4 и воды. Получают 817 *г* жирной к-ты (I). 200 *г* I перегоняют в вакууме и получают 170 *г* жирной к-ты, т. кип. 182—215°, и 30 *г* остатка, содержащего 52.8% холестерина. 30 *г* этого остатка смешивают с 300 *г* перегнанного при 250°/0,003 *мм* остатка жира

и при перегонке получают 16 *г* фракции с т. кип. 130°/0,003 *мм*, содержащей 70% холестерина.

Э. Тукачинская

64998 П. Способ получения восков и воскообразных веществ посредством конденсации высших жирных кислот. Престинг, Вальтер (Verfahren zur Herstellung von Wachsen und wachsartigen Stoffen durch Kondensation höherer Fett-(Wachs)-säuren. Presting Willi, Walther Gerhard). Пат. ГДР 7996, 24.09.54

Высшие жирные к-ты (ЖК) нагревают с ω-аминокарбоновыми к-тами при т-рах до 170°, в частности в присутствии р-рителей и при пропускании инертного газа. Продукт конденсации р-цией с многоатомными (2- и 3-атомными) спиртами может быть затем превращен в неполные эфиры. Напр., 250 ч. очищ. смеси к-т с т. пл. 81—82°, полученных из битума бурого угля, содержащих в основном ЖК с 28 атомами С, растворяют в 110 ч. горячего толуола (I), прибавляют 70 ч. ε-аминокапроновой к-ты (II) и нагревают при т-ре кипения. Образующуюся воду отгоняют в виде азеотропа. После отгонки ~9,6 ч. воды р-ция заканчивается. После отгонки р-рителя получают слегка окрашенный воск, окраска которого может быть уменьшена обработкой активированным углем. Полученный продукт обрабатывают дополнительным кол-вом II (без р-рителя) при 150°. В конце р-ции т-ру повышают до ≤160°. Получают светлокоричневый воск, который после обработки углем и отбельной землей становится желтым, т. заст. 128°, т. капл. 153°, кислотное число (КЧ) 80—81. При определении твердости по Ричардсону глубина погружения иглы 0,2 *мм* при нагрузке 100 *г* и 1,2 *мм* при нагрузке 300 *г*. Продукт конденсации можно этерифицировать напр., бутиленгликолем в р-ре I в присутствии H_2SO_4. По окончании этерификации H_2SO_4 связывают мелом, отгоняют I и отфильтровывают адсорбенты. Получают мягкий желтый воск с т. заст. 73° и КЧ 3—4, являющийся хорошим эмульгатором. В смеси с другими восками иногда с добавкой тяжелого бензина он образует с водой кремы и пасты для поверхностной обработки кожи, дерева, камня и т. д.

В. Красева

64999 П. Способ получения мягко моющих и малочувствительных к жесткой среде мыл (Verfahren zur Herstellung von schonend waschenden und wenig härteempfindlichen Seifen) [Chemische Fabrik Grünau A.-G. Zweigniederlassung Tepha-Illertissen]. Пат. ФРГ 922432, 17.01.55

Способ заключается в добавлении к обыкновенным мылам водорастворимых белковых соединений (напр., казеината натрия), продуктов неполного гидролиза белков, продуктов конденсации их с жирными к-тами, а также в добавлении высокомолекулярных сульфоновых или сульфиновых к-т. Кроме вышеуказанного, добавляют также высокомолекулярные полифосфаты (напр., триполифосфат, тетраполифосфат, гексаполифосфат или высшие полимеры, большей частью в виде Na-солей). Добавка полифосфатов обеспечивает pH ~7,5—8,5, повышает моющую способность мыл и устраняет жесткость воды. Данный способ рекомендован для применения при получении калийного, жидкого, ядрового, текстильного и медицинского мыла, а также туалетных мыл высших сортов и мыл для бритья. Пример: 85 вес. ч. ~15%-ного жидкого калийного мыла, исходная смесь которого состоит из кокосового, арахисового и касторового масел, смешивают при нагревании с 10 вес. ч. 35%-ного продукта конденсации жирной к-ты кокосового масла с белком и 5 вес. ч. $Na_4K_2P_6O_{18}$; pH 8,2. Затем массу отдушивают и спустя некоторое время, при необходимости, фильтруют. Жидкое мыло особенно пригодно для мытья кожи и волос.

Н. Фрумкина

65000 П. Поверхностноактивные вещества (Surface active agents) [Unilever Ltd]. Австрал. пат. 159762, 25.11.54

Вещества получаются путем взаимодействия предварительно этерифицированной, не полимеризованной оксикарбоновой к-ты, содержащей до этерификации ≥8 атомов С с предварительно образованным поликонденсатом многоатомного спирта, содержащего ≥3 атомов С и 3 OH-группы, с образованием неполного простого или сложного эфира.

Э. Симановская

65001 П. Метод производства солей октил-*n*-цимолсульфокислоты. Комацу (オクチル・パラサイメン．スルフォン酸塩の製造方法・小松才吉), Японск. пат. 1282, 11.03.54

Реакцию между *n*-цимолом и октиловым спиртом проводят с безводн. $AlCl_3$, H_2SO_4 или H_3PO_4 в качестве катализаторов. Смешивают 1 моль *n*-цимола и 1 моль *н*-октилового спирта и вводят при встряхивании 2—3 моля безводн. $AlCl_3$. Внешним охлаждением поддерживают т-ру < 10°. По окончании р-ции 2—3 мин. держат при 100—110°, охлаждают, добавляют немного HCl (к-ты), хорошо размешивают и смешивают с водой. Выделившееся в-во несколько раз промывают водой, обезвоживают, сушат и дробной перегонкой выделяют бесцветную жидкость с т. кип. 155—160°/ /15 *мм*. Приведены примеры с использованием в качестве катализатора H_2SO_4 или H_3PO_3. Полученный продукт является синтетич. моющим средством.

В. Гужавин

См. также: Жиры: синтез жирных к-т 63409, 63672. Хроматографич. разделение глицеридов 63817. Самоокисление масел и жиров 63449. Фотоэлектрич. измерение цвета масел 64868. Флуоресценция высыхающих масел 64871. Получение таллового масла 64909. Установка для экстракции масел 65280. Воски: определение т-ры плавления 64866. Детергенты для мойки молочной посуды 65124. Сточные воды жировой и мыловаренной пром-сти 64272.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

65002. Электрохимическое измерение окисления глюкозы и фруктозы при помощи растворенного кислорода. Тёдт, Делавье (Die elektrochemische Messung der Oxydation von Glukose und Fruktose durch gelösten Sauerstoff. Tödt F., Delavier H. J.), Z. Zucker ind., 1957, **7**, № 3, 109—115 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны принцип метода, аппаратура, эксперим. часть и результаты работ по исследованию скорости и чувствительности р-ций окисления глюкозы и фруктозы кислородом при помощи электрохим. метода. Исследования были проведены при 20—50° и pH р-ров сахаров 6, 8, 10, 12 и 13,5. Метод еще чувствителен при конц-ии фруктозы в 10^{-6} молекул (0,18 *мг/л*), при которой на 1 молекулу сахара потребляется 3—5 атомов O_2. При прибавлении KCN скорость р-ции сначала повышается, затем понижается.

Н. Баканов

65003. Сахар-сырец — нежелательный продукт питания.— (Der Rohzucker — Ein Unfug auf dem Ernährungssektor.—), Zucker, 1956, **9**, № 5, 111—112 (нем.)

Проверкой содержания витаминов, минер. в-в и бактериологич. исследованием установлено, что нет оснований считать сахар-сырец более ценным п щевым продуктом, чем обычный белый сахар. Кроме того, нерастворимые примеси (частички тростника, песок и др.) содержат большое кол-во зародышей и способствуют развитию брожения (появление неприятного запаха и образование к-т).

Л. Шапиро

65004. Микробиологическое исследование сахара. Хампль, Орсагова (Mikrobiologické zkoušeni cukru. Hampl Bohuš, Országhová Věnceslava), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 3, 59—60 (чешск.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты микробиологич. исследования проб сахаров, сильно отличающиеся друг от друга по числу найденных в них бактерий. Слизеобразующих бактерий не обнаружено, что авторы относят к несовершенству методики. Особого внимания заслуживает определение в сахаре термофильных, спорообразующих бактерий, присутствие которых может вызвать большие осложнения при использовании сахара в пищевой пром-сти. По кол-ву термофильных микробов исследованные образцы отвечают нормам, установленным в консервной пром-сти США (на 10 *г* сахара допускается до 125 термофильных спорообразующих микробов, из которых без кислотного брожения анаэробов 50 и не выделяющих H_2S анаэробов 5 шт.). Работа в отношении методики носит предварительный характер. Н. Баканов

65005. Химия сахара и обеспечение продуктами питания. Хасс (Sucrochemistry and world food supply. Hass H. B.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 692, 218—220 (англ.)

Обзор прогресса в области использования сахара и отходов свеклосахарного и тростниковосахарного произв-в. Отмечены успешные исследования по получению на базе сахарозы детергентов, эмульгаторов и эфиров жирных к-т, заменяющих в диете мясо. Важным является разработка способов получения белковых кормов обработкой аммиаком мелассы, жома и багассы. Г. Бенин

65006. О путях реконструкции сахарной промышленности. Марьянчик В. Л., Хейзе Н. В., Сахарная пром-сть, 1956, № 4, 8—11

Дискутируются положения, выдвинутые Шакиным и Бениным (см. РЖХим, 1956, 66892), о путях реконструкции сахарной пром-сти. Г. Б.

65007. Об увеличении производственной мощности сахарных заводов. Флейшман Л. Е., Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 11—14

Приводятся примеры, показывающие целесообразность вывода желтого сахара из произ-ва на тех з-дах, где оборудование для варки, кристаллизации и фуговки утфелей является узким местом, препятствующим достижению максим. производительности з-да по переработке свеклы; освещен также вопрос о нормировании потерь сахара в зависимости от длительности произ-ва. Г. Бенин

65008. Растворимость сахарозы в водных растворах. Уайз, Николсон (The solubility of sucrose in aqueous solutions. Wise W. S., Nicholson E. B.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 696, 329—332 (англ.) Обзор. Библ. 19 назв. Г. Б.

65009. Влияние облучения радиоактивными веществами на состояние сахарной свеклы во время хранения. Хелемский М. С., Поединок Н. Т., Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 16—19

Лабораторные опыты облучения сахарной свеклы радиоактивным изотопом кобальта с применением установки ГУТ-Co^{60}-400 для улучшения ее сохраняемости показали, что при дозах в 5—6 тыс. рентгенов кол-во пораженных гнилью корней было в два раза меньше, чем у свеклы, не подвергшейся облучению; равным образом облучение производит значительное тормозящее действие на прорастание свеклы при хранении. Г. Бенин

65010. Технологические качества свеклы и их зависимость от почвенных и климатических условий. Драховская, Шандера (Technologická jakost cukrovky v závislosti na půdnich a klimatických podminkách. Drachovská M., Šandera K.), Listý cukrovarn., 1957, 73, № 3, 55—58 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проанализированы данные за 1948—1956 годы по результатам сахароварения в сопоставлении с сортовым составом свеклы по различным почвенно-климатич. зонам. В качестве основных показателей сопоставлены выхода белого сахара, дигестия, зольность (растворимая), урожаи свеклы и сахара и выход его с 1 *га*. Несмотря на значительные колебания этих показателей по годам в отдельных областях миним. и максим. величины их являются характерными и повторяющимися. В качестве основного показателя для характеристики сорта свеклы был выбран фактор МВ, означающий кол-во *кГ* мелассы, получаемых на 100 *кГ* полученного сахара. Показано, что урожайные сорта свеклы имеют МВ фактор на 0,3—3,9 ниже, чем нормальные; сахаристые сорта выше нормальных на 1,0—3,6 ед. Н. Баканов

65011. Об изменениях химического состава сахарной свеклы при расширенной площади питания. Алексеева Е. Н., Сахарная свекла, 1956, № 8, 30—35

65012. МВ-фактор — показатель, характеризующий созревание сахарной свеклы, степень ее развития и оценки различных частей корня. Драховская, Шандера (MB-faktor k charakteristice zralosti a vývoje cukrovky a k hodnocení částí bulvy. Drachovská M., Šandera K.), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 2, 29—31 (чешск.; рез. русск., нем.)

МВ-фактор означает кол-во килограммов мелассы, которое приходится при переработке свеклы на 100 *кг* полученного сахара. Определение МВ производится по ф-ле: $МВ = 8{,}2\ h/(D - 1{,}2 - 0{,}0416\ h)$, где h — электропроводность 0,5 н. дигерата в делениях сахарной шкалы, D — дигестия. Он применим для характеристики созревания свеклы и определения качества ее при переработке. По мере созревания свеклы МВ снижается. В середине июля он колеблется от 67 до 174 ед. В конце августа МВ на 8—12 ед., а в конце сентября на 1—2 ед. выше МВ, чем при уборке и переработке. В конце сентября он колеблется от 21 до 30 ед. МВ-фактор является также хорошим показателем для оценки технологич. свойств свеклы. Установлено, что различные части корня характеризуются различным МВ. При МВ основной массы корня от 14 до 50 ед. МВ головки корня с остатками ботвы, а также тонких хвостиков достигает свыше 100—300 ед. Стало быть, МВ может служить для оценки различных способов очистки свеклы и пригодности отходов (хвостиков, боя) ее для переработки. Свекла с МВ > 80 ед. непригодна для переработки как с технологич., так и с экономич. стороны. Е. Шнайдер

65013. Определение рафинозы и кестозы в сахарной свекле методом распределительной хроматографии на бумаге. Карташев А. К., Сердюк В. А., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1956, вып. 4, 194—200

Установлено, что при ненормальных условиях роста и длительном хранении в сахарной свекле накапливается рафиноза и кестоза. Опыты показали, что при разделении и определении сахаров предварительная деионизация соков, разб. до содержания 3—4% сухих в-в, не обязательна. Г. Бенин

65014. О типе весов для учета свеклы. Высоцкий С. М., Сахарная пром-сть, 1956, № 12, 30—32

Описана конструкция конвейерных весов, выпускаемых Орехово-Зуевским весовым з-дом (точность взвешивания 0,2—0,5%). Применение их упростит контроль и учет свеклы на сахарном з-де. Приведена кинематич. схема конвейерных весов. Г. Новоселова

65015. Производственные результаты работы диффузии Олье. Гримо (Operating results of the Olier dif-

fuser. Grimaud G.), Sugar, 1956, 51, № 9, 39—40 (англ.)

Кратко описана конструкция и особенности аппарата. Практика работы з-да д'Аррас показала, что при содержании сахара в свекле 16,91% общие потери сахара до патоки составляют 0,44% к весу свеклы, в том числе определенные потери (на диффузии и в фильтр-прессной грязи) 0,20% при откачке диффузионного сока 116 *г* на 100 *кг* свеклы. Г. Бенин

65016. Методы определения содержания сахара в свекле. Вестессон (Methods of determining the sugar content of sugar beets. Westesson L., Socker. Handl. II, 1956, 12, № 2, pp. 7—14, ill.) (англ.)

Сравнение трех методов определения сахара в свекле (спиртовой экстракции, водн. дигестии и водн. экстракции) показало, что последний метод дает наиболее достоверные результаты. Сконструирован прибор для водн. экстракции под разрежением при 72—74°, состоящий из 3 стеклянных цилиндров и холодильника. Мезгу помещают во внутренний цилиндр с сетчатым дном, экстракт отводится через пространство между внутренним и средним цилиндром в колбу, установленную в водяной бане, а пары воды проходят между средним и наружным цилиндром. 52 *г* свекловичной мезги смешивают с 6 *мл* основного свинцового уксуса, 80 *мл* дистил. воды и 5 *мл* 1 н. NaOH. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане 20 мин. при 80° и после выдерживания в течение нескольких минут в эксикаторе переводят дистил. водой в экстракционный (внутренний) цилиндр. Длительность экстракции 2 часа. Г. Бенин

65017. Изучение состава аминокислот диффузионных соков и сиропов производства 1955—1956 гг. методом хроматографии. Павлас, Мелоунова-Хейслерова (Chromatografická studie složeni aminokyselin difusnich a těžkých šťáv z kampaně 1955/56. Pavlas P., Melounová-Häuslerová O.), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 3, 50—54 (чешск.; рез. русск., нем.)

Описана методика и результаты анализов на аминокислоты и амиды с помощью хроматографии на бумаге образцов диффузионных соков и сиропов, а также их гидролизатов з-дов Чехии, Моравии и Словакии. Наряду с большим перечнем найденных к-т и амидов отмечается, что в наибольшем кол-ве встречается глутаминовая и аспарагиновая к-ты, а также аланин, валин, фенилаланин, лейцин и изолейцин. Отличительной особенностью образцов этого года является наличие малых кол-в щел. аминокислот. В исходных продуктах и гидролизатах установлено отсутствие пептидов, пролина и гидрооксипролина. Н. Баканов

65018. Испытание непрерывно действующего одноколонного диффузионного аппарата системы проф. Соколова. Коваль Е. Т., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1956, вып. 4, 35—43

Испытание на Кожанском з-де установило работоспособность этого аппарата, характеризующуюся равномерным перемещением стружки снизу вверх навстречу потоку экстракционной жидкости благодаря хорошей работе винтообразно расположенных транспортирующих лап. Дано описание аппарата и вывод ф-лы, определяющей закономерность высолаживания стружки. Г. Бенин

65019. Отбор сахарной свеклы по доброкачественности очищенного нормального сока. Сапегина Е. А., Тр. по селекции, агротехн. и защите раст. Рамонск. опыт.-селекц. ст., 1956, 5, 53—58

Применение метода Силина по определению технологич. достоинства сахарной свеклы по доброкачественности очищ. нормального сока показало возможность использования его для выведения высокопродуктивных сортов сахарной свеклы с высокими технологич. свойствами. Г. Бенин

65020. О методике установления оптимального технологического режима очистки диффузионного сока. Карташов А. К., Головняк Ю. Д., Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 8—12

Рекомендуется лабор. непрерывнодействующая модель сокоочистительной установки, состоящей из преддефекатора, дефекатора и безбарботерного сатуратора; на такой установке в лаборатории ЦИНС с успехом проводят различные варианты очистки сока и получают сатурационные соки, которые по своим основным показателям соответствуют сокам, полученным на заводской аппаратуре. Полная оценка варианта очистки может быть сделана после анализа сиропа, для чего сатурационный сок выпаривают и выдерживают 4 часа в колбе, на водяной бане при 90—95°. Г. Бенин

65021. О варке конечных утфелей. Головин П. В., Тр. Киевск. Технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 3—7

Предлагается новый метод варки конечных утфелей, предусматривающий возможность варки на 3 продукта при двухпродуктовой схеме. Из зеленой патоки 1-го продукта варят утфель 2-го продукта, а оттек от этого утфеля используется вместе с 1-й зеленой патокой при варке утфеля 3-го продукта. Г. Бенин

65022. Физико-химическая оценка сахара-рафинада. 1. Несахара сахара-рафинада, как буферная смесь. Млхова (Fysikálě chemické hodnocení rafinad. I. Tlumicí účinek necukrů v rafinádách. Mlchovà Jaryna), Listy cükrovarn., 1956, 72, № 12, 269—272 (чеш.; рез. русск., нем.)

Для оценки рекомендуется 50 *г* сахара-рафинада растворить в 100 *мл* воды и титровать 0,02 н. HCl в присутствии бромтимолового индикатора до такой окраски, какую дает р-р наилучшего рафинада, 50 *г* которого растворено в 130 *мл* 0,05 молярного р-ра кислой калиевой соли фталевой к-ты в присутствии 1 *мл* того же индикатора. Г. Бенин

65023. К вопросу об уменьшении потерь сахара в рафинадном производстве. Жидков А. А., Волохвянский В. М., Зданович И. Л., Уварова А. П., Патушинская А. А., Тр. Всес. центр. н.-и. ин-та сахар. пром-сти, 1956, вып. 4, 180—193

Лабораторными и заводскими исследованиями установлено, что основными факторами, вызывающими разложение сахара в рафинадном произ-ве, являются высокая т-ра нагревания продуктов, кислая р-ция продуктов и длительное их пребывание на верстате з-да. Рекомендуется более мягкий температурный режим на отдельных станциях, а также мероприятия по поддержанию оптимальной р-ции, обеспечивающие предупреждение падения pH последних продуктов ниже 6,8—6,9; для регулирования pH воды, расходуемой на технологич. нужды произ-ва, рекомендуется пользоваться содовым р-ром. Как показала практика работы ряда рафинадных з-дов, применение разработанного режима т-ры и pH дает возможность уменьшить потери сахара в рафинадной патоке, наряду с уменьшением кол-ва утфелей. Г. Бенин

65024. Контроль на сахарорафинадном заводе. Чапман (Control in sugar refinery operations. Chapman Frank M.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 699, 67 (англ.)

Даются рекомендации по миним. кол-ву приборов, необходимых для качеств. и колич. контроля. Приведены принципы работы приборов по контролю варки и фуговки утфелей и автоматич. поддержанию постоянной плотности аффинационной массы. Г. Бенин

65025. Понижение щелочности питательной воды при помощи сернистого газа. Бабич Л. А., Сахарная пром-сть, 1956, № 12, 40—41

Рассматривается возможность применения SO_2 для снижения щелочности котловых вод на сахарных заводах вместо сульфата аммония (см. РЖХим, 1957, 12740). Введение SO_2 в воду для питания котлов не только снижает её щелочность, но и способствует хим. диаэрации агрессивных газов. Г. Новоселова

65026. Зависимость между флуоресценцией и несбраживаемыми редуцирующими веществами в конечной мелассе тростниково-сахарных заводов. Часть I. Сатлер (The relationship between fluorescence and the unfermentable reducing substances in blackstrap molasses. Part I. Sattler Louis), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 691, 194—195 (англ.)

Излагаются результаты опытов выяснения влияния конц-ии р-ров мелассы на интенсивность флуоресценции. Оптич. плотность р-ров определяли с помощью спектрофотометра Бекмана, модель В, при длине в 560 *мμ*, а флуоресценцию измеряли при помощи фотоэлектрич. прибора «Cumetron». Установлено, что интенсивность флуоресценции в разб. р-рах мелассы медленно увеличивается с увеличением конц-ии. Г. Бенин

65027. Сахар в Эфиопии. Панье (Sugar in Ethiopia. The Wonji Estate. Pagnier L. J. H.), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 688, 97—99 (англ.)

Приведены показатели первого сезона работы тростниково-сахарного з-да в Вонжи (Эфиопия), начавшего произ-во в ноябре 1954 г. и проработавшего ~7 месяцев. Г. Б.

65028. О работе фильтров с заполнением. Смит (Ueber die Arbeit mit Immedium-filtern in der letzten Kampagne. Smit P.), Z. Zuckerind., 1956, 6, № 7, 362—364 (нем.; рез. англ., франц.)

Фильтр представляет собой цилиндрич. резервуар, имеющий внизу ситчатое дно, на котором располагается слой зернистого материала. Размер зерна подбирается в зависимости от качества осадка в фильтруемой жидкости. На дне располагается материал с более крупными зернами, которые постепенно уменьшаются сверху фильтра. Фильтруемая жидкость входит вниз фильтра и выходит вверху фильтра через спец. дренирующее устройство. Предусмотрена аппаратура для промывки и пропаривания фильтрующего материала. Отделяемый осадок распределяется во всей массе фильтрующего материала. Приведены результаты опытов фильтрации сока, сиропа, патоки, р-ра сахара-сырца и аффинадных клерсов. А. Карташев

65029. Производство рисового крахмала. У Тхеин Ньюн, У Тхан Ньюн, Дао Тхан Тин (Rice starch processing. U Thein Nyun, U Than Nyun, Daw Than Tin), J. Burma Res. Soc., 1956, 39, № 1, 33—40 (англ.)

При обычном методе получения крахмала (К) из риса, вследствие крайне малых размеров зерен (3—5 μ), осаждение в чанах продолжается 2—3 суток. Приведена новая технологич. схема переработки риса и результаты применения 2-кратного осаждения К на желобах и с последующей обработкой на центрифуге с перфорированным барабаном. Для осаждения К было использовано молоко плотностью 3—5° Bé и желоба шириной 550 *мм*, длиной 25,5 *м*, с уклоном 2—2,5 *мм* на 1 *м*. Дан баланс использования сухого в-ва переработанного риса, показывающий возможность извлечения 94% К из сырья. Указаны дозировка щелочи для замочки риса, время операции, плотности продуктов и получаемые выхода К. Отмечено благоприятное влияние на выход К введения в молоко ионов Са в качестве агента для агрегации белкового осадка. Н. Баканов

65030. Термостойкость микрофлоры крахмала. Шпихер (Die Hitzeresistenz der Stärkemikroflora. Spicher G.), Stärke, 1956, 8, № 7, 187—188 (нем.)

Исследование торговых крахмалов показало особенно высокое бактериальное заражение пшеничного крахмала, который содержал в 1 *г* до 75 850 бактерий. Дополнительно исследована способность развития мезофильных (оптимум развития при 25—37°) и термофильных (оптимум развития при 50—55°) их групп при различной термич. обработке; исследованы 3 генерации при термич. обработке в течение 10, 30 и 60 мин. при 100°. Установлено, что мезофильные бактерии 1-й генерации после 30-минутной обработки сохраняются в размере 8,4% от первоначального кол-ва; после 60-минутной обработки остается 1,9% бактерий; бактерии 2-й генерации после 60-минутного нагревания сохраняются в кол-ве 10,8%; бактерии 3-й генерации после 10-минутного нагревания при 100° — лишь 0,05% от первоначального кол-ва. Для термофильных бактерий стойкость возрастает с увеличением числа генераций. Остаточное кол-во бактерий составило после 10-минутной обработки при 100° для 1-й генерации 52.6%, 2-й — 92% и 3-й — 100%, а при 60-минутной обработке соответственно 26.3, 32,2 и 64.3%. Н. Баканов

65031. Определение желирующей способности пектина. Славичкова (Stanovení rosolotvorné mohutnosti pektinu. Slavičková Anna), Průmysl potravin, 1957, 8, № 1, 20—27 (чешск.; рез. русск. англ., нем.)

Обзор наиболее распространенных методов определения. А. П.

65032. Новые сведения о применении ионообменников в паточной промышленности. Йонг (Neuere Erkenntnisse bei der Anwendung von Ionenaustauschern in der Glukose-Industrie. Jong G. J.), Stärke, 1956, 8, № 7, 164—168 (нем.; рез. англ.)

Исследованиями показана возможность выработки глюкозной и крахмальной паток высокого качества, без пожелтения, при проведении в процессе обработки деминерализации путем фильтрации через комбинированный ионообменник «Dusarits-Asmit», с последующей легкой сульфитацией. На основе новых данных в области абсорбции и регенерации используемых смол, а также проведенных опытов установлена техника применения ионообменников без попадания в патоку следов применяемых смол, вследствие быстрого хим. разрушения и механич. истирания. Выявлены различные взаимно-противоположные влияния между ионообменными смолами и сиропами. Г. Таращанский

65033 П. Способ непрерывной экстракции измельченного растительного сырья, в частности стружки сахарной свеклы и сахарного тростника. Ланген, Шейдт (Verfahren zum kontinuierlichen Extrahieren von zerkleinerten. Pflanzenstoffen, insbesondere von Zuckerrübenschnitzeln und Zuckerrohr. Langen Eugen, Scheidt Oskar vom) [Pfeifer & Langen]. Пат. ФРГ 943640, 24.05.56

Способ непрерывной экстракции измельченного растительного сырья, в частности стружки сахарной свеклы и тростника, предусматривает проведение экстракции в одноколонной башне, в которой материал поднимается шнеком снизу вверх, а экстрагирующая жидкость по противотоку движется сверху вниз; высота диффузионной башни 6—15 *м*, зависит от величины стружки, характеристики экстрагирующей жидкости, т-ры на диффузии, но не зависит от диаметра башни. Стружка, непосредственно перед подачей на экстракцию, должна быть обварена или смешана с извлеченным соком в кол-ве до 50% к свое-

му весу и затем поступает в башню; смесь находится в соприкосновении о экстрагирующей жидкостью 20—50 мин.; из башни откачивается 90—120% сока по весу стружки. Г. Таращанский

65034 П. Способ и устройство для непрерывной экстракции измельченного растительного сырья, в частности стружки сахарной свеклы и сахарного тростника (Verfahren und Einrichtung zum kontinuierlichen Extrahieren zerkleinerter Pflanzenstoffe, insbesondere von Zuckerrübenschnitzeln und Zuckerrohr) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt, Pfeifer & Langen]. Пат. ФРГ 943520, 24.05.56

Патентуются усовершенствования способа непрерывной экстракции стружки сахарной свеклы и тростника в одноколонной диффузионной башне: 1) при 2-заходном вертикальном шнеке, с разрывами, число оборотов шнека должно быть 1,3—6 об/мин.; 2) поддерживатели экстрагируемого сырья, расположенные в разрывах между витками шнека, вместо неподвижных, устраиваются вращающимися или качающимися — они укрепляются на осях, пропускаемых через стенку корпуса башни и приводимых в движение от электромотора. Г. Таращанский

65035 П. Способ изготовления твердого сахара. Бирк-Енсен (Verfahren zur Herstellung von hartem Zucker. Birch-Jensen Ake Hans Gustaf) [Svenske Sockerfabriks Akteibolaget]. Пат. ФРГ 950000, 27.09.56

Для получения крепкого сахара-рафинада варят отдельные партии утфелей с разной величиной кристаллов, партии тщательно перемешивают в вакуум-сборнике и после центрифугирования они дают массу сахара из разнородных по величине кристаллов; мелкие кристаллы заполняют более плотно пространства между крупными кристаллами, лучше их цементируют. Г. Таращанский

65036 П. Ловушка сока для вакуум-аппарата, в частности для сахарной промышленности. Шмоле (Saftfänger für Vakuumkocher, insbesondere für die Zuckerindustrie. Schmole Hans) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.]. Пат. ФРГ 942020, 26.04.56

Ловушка устраивается на верхней крышке вакуум-аппарата и состоит из усеченного конуса, приваренного основанием к внутренней поверхности крышки вакуум-аппарата, вершиной внутрь аппарата; внутри конуса расположен зонт, образующий в конусе кольцевую щель; к верхней поверхности крышки аппарата приваривается цилиндрич. шлем, в котором расположен колокол. Штуцер для выхода пара из ловушки на конденсатор устроен в шлеме сбоку. Соковой пар для выхода из вакуума-аппарата совершает извилистый путь, наталкиваясь сначала на зонт внутри аппарата, затем на колокол в ловушке. Многократное изменение направления способствует хорошему отделению от пара капель сока, которые возвращаются в вакуум-аппарат. Г. Таращанский

65037 П. Приспособление для снятия осадка с горизонтального фильтра. Варнац (Kuchenabnahmevorrichtung für horizontale Planfilter. Warnatz Curt) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.]. Пат. ФРГ 929184, 20.06.55

Устройство состоит из внутренней цилиндрич. стенки и наружной неподвижной цилиндрич. стенки, через прорезь которой проходит снимающая бесконечная лента, натянутая на находящийся вне фильтра, вращающийся барабан и на внутренний цилиндр фильтра. Лента снимает с фильтра осадок. Внутри пространства, ограниченного лентой, установлен металлич. нож, счищающий с плоскости фильтра остатки осадка. В месте прохождения ленты через приводной барабан установлен нож для очистки наружной стороны ленты от приставшего осадка. Г. Таращанский

65038 П. Приспособления для регулирования температуры в утфелераспределителе. Олкотт (Temperature control means for sugar mingler. Olcott Charles A.). Пат. США 2739087, 20.03.56

В утфелераспределителе, представляющем собой удлиненной формы сосуд, находится вращающийся змеевик; патентуется устройство, состоящее из реле времени, 4-ходового крана, насоса и подогревателя, при помощи которого теплоноситель (вода) через определенные промежутки времени подается в змеевик то в одном, то в другом направлении, чем достигается равномерность подогрева всей утфельной массы. Длительность периодов подачи теплоносителя в определенном направлении автоматически регулируется в зависимости от разности т-р утфеля в обоих концах утфелераспределителя. Г. Бения

65039 П. Метод фракционирования крахмала. Бюс, Хаг, Мютгерт, Химстра (Verfahren zum Fraktionieren von Stärke. Bus Willem Christiaan, Haag Den, Muetgeert Johannes, Hiemstra Pieter) [Coöperatieve Verkoop- en Productievereniging van Aardappelmeel en Derivaten «Avebe» G. A.]. Пат. ФРГ 940340, 15.03.56

Патентуется улучшение метода фракционирования крахмала к первоначальному патенту 927140 (см. РЖХим, 1956, 34395), состоящее в том, что крахмал растворяется при нагревании и под давлением в конц. водн. р-ре $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, частично или целиком замененном на р-р Na_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$, в охлаждении жидкости до т-ры, при которой амилоза осаждается без заметной примеси амилопектина. После отделения амилозы центрифугированием маточный р-р охлаждается еще больше, пока из него не выпадет осадок амилопектина. Улучшение состоит в том, что в первоначально полученном р-ре фракций крахмала перед или во время охлаждения его до комнатной т-ры содержание соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ путем разбавления доводится до 18—25%, после чего выпавшая в осадок амилоза отделяется. Амилопектин затем выделяется из маточного р-ра без дальнейшего охлаждения путем повышения конц-ии соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ свыше 25%. вследствие чего первый выпадает в осадок. Пример: при конц-ии соли магния в 22% и при выдержке р-ра перед первым центрифугированием в течение 1 часа при 18° выделяется 75% всей амилозы доброкачественностью в 100%; после повышения конц-ии соли до 28% осаждается 90% всего амилопектина 100%-ной доброкачественности. Дополнительное кол-во амилозы может быть выделено выдержкой маточного р-ра в течение часа перед вторым центрифугированием, в результате чего осаждается еще до 30% амилозы доброкачественностью в 60%. Н. Баканов

65040 П. Устройство для автоматического регулирования влажности при сушке крахмалов и других продуктов. Ларссон (Anordning för automatisk reglering av fuktighetshalten vid torkning av stärkelse och annat torkgods. Larsson G.). Шведск. пат. 149539, 5.04.55

Выходящий из сушильного аппарата продукт поступает на приспособление — (проволочную сетку и т. п.), которая, перемещаясь по вертикали и будучи отбалансирована между верхним и нижним пределами, приходит в соприкосновение с устройством, регулирующим подачу воздуха, или каким-либо другим элементом, регулирующим влажность, и под воздействием большей или меньшей нагрузки, в зависимости от влажности поступающего на сетку сухого продукта, воздействует на эти регулирующие устройства сушильного аппарата, устанавливая их в положение, обеспечивающее заданную влажность продукта. Л. Кондратьева

65041 П. Производство пылевидных порошков на основе крахмала. К р а й с а н (Manufacture of starch base dusting powders. K r i s a n G. A.). Англ. пат. 720318, 15.12.54

Способ приготовления тонкодисперсных, подвижных порошков из крахмала заключается в покрытии каждого крахмального зерна нерастворимым в воде слоем неорганич. соли или гидроокиси путем добавления в крахмальную суспензию 2 растворенных в воде неорганич. солей или оснований, которые при смешении образуют нерастворимые осадки, оседающие на поверхности крахмальных зерен. В качестве 2 таких компонентов могут быть взяты: $Al_2(SO_4)_3$ и Na_3PO_4; $CaCl_2$ и Na_2CO_3; $Al_2(SO_4)_3$ и Na_2SO_3; $CuSO_4$ и $NaOH$; $CaCl_2$ и $MgSO_4$; $ZnSO_4$ и $NaOH$; $BaCl_2$ и Na_2SO_4 и другие. Покрытие крахмала должно производиться свежими осадками нерастворимых неорганич. соединений в момент их образования. 1 ч. нерастворимой в воде образующейся соли или гидроокиси достаточна для покрытия 6800 ч. крахмала. Н. Баканов

См. также: Крахмал: адсорбционные свойства 63216; физ.-хим. исследование 63252; сточные воды картофелеперерабатывающей пром-сти 64274

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

65042. Применение ионного обмена в дрожжевой промышленности для улучшения состава мелассы. М е л ь ц е р И. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 3, 21—24

Разработан метод осветления мелассы при помощи ионитов, адсорбирующих красящие в-ва. В качестве катионита выбран сульфоуголь СК-1 или СК-2. Описаны конструкция полупроизводственной ионообменной установки и режим осветления мелассы. Применение ионитов повышает выход дрожжей и их качество. Г. Новоселова

65043. Зависимость качества хлебопекарных дрожжей от коэффициента их размножения в ходе производства. И с и и (市販パン酵母の品質と製品增殖率との關連性・石井隆一郎），醗酵工學雜誌， Хакко когаку, дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 2, 102—106, Discuss. 106—107 (японск.)

Экспериментально установлено, что при низком коэф. размножения снижается содержание азота в дрожжах, соответственно повышается их стойкость и на более длительный период времени сохраняется их бродильная активность. Обратное явление имеет место при высоком коэф. размножения дрожжей. Ким Су Ен

65044. Выращивание дрожжей на паточной барде. Я н с о н Н. Я., Б р е м е р Г. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 36—37

Дрожжи выращивали при 28—30° в течение 9—12 час. на барде спиртового з-да (из которой отстаиванием отделяли осадочные дрожжи) в стеклянных вертикальных трубах длиной 1,2 *м* и диам. 25 *мм* при продувании воздуха (50 *л* на 1 *л* жидкости в 1 час). В качестве закваски вносили пекарские дрожжи *Saccharomyces*, а также *Torulopsis utilis*. Выращивание последних дало лучшие результаты. Выход дрожжей *Saccharomyces* колебался от 8,1 до 22,5 *г/л*, а дрожжей *Torulopsis utilis* от 27,5 до 38,3 *г/л*. Предполагают, что дрожжи используют для питания не только несброженные сахара барды, но и органич. к-ты. На основании проведенных опытов разработан проект дрожжевого цеха на Милгравском спиртовом з-де. Г. Новоселова

65045. Метод пересева дрожжей. Новый способ отбора, пересылки и испытания проб для биологического исследования дрожжей. Х е х т (Die Hefe-Impfbesteckmethode. Ein neues Verfahren für Entnahme, Versand und Verarbeitung von biologischen Hefeuntersuchungsproben. H e c h t H a n s), Brauwissenschaft, 1957, 10, № 1, 2—10 (нем.; рез. англ.)

Хорошие результаты получены при применении для пересылки проб дрожжей спец. приспособления, состоящего из деревянного пенала, в который вкладывают две стеклянные пробирки, закрытые каучуковыми пробками, стеклянные пипетки с резиновыми колпачками (для отбора проб), пропущенные через каучуковые пробки, помещают внутри пробирок. Весь прибор стерилизуют, причем одну пробирку заполняют питательной средой, в другую помещают вату, погруженную в воду (на дне пробирки). Для биологич. анализа из содержимого бродильного чана отбирают пробу двумя пипетками, из одной пипетки производят засев питательной среды в первой пробирке, содержимое второй пипетки помещают во вторую пробирку в условия оптимальной относительной влажности. Изменение активной кислотности среды определяют при помощи индикатора — бромкрезолзеленого, введенного в питательную среду. М. Плевако

65046. Линия для производства дрожжей. К ш и ж а н я к (Drożdżownicza linia produkcyjna. K r z y z a n i a k D i o n i z y), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 4, 147—148 (польск.)

Рассматриваются возможные варианты перестройки дрожжевого произ-ва ПНР на основе типовой технологич. схемы, разработанной в СССР. Г. Ошмян

65047. Производственные процессы, в которых сушеные дрожжи используются как основное сырье. (I). Сушеные дрожжи как сырье для производства аминокислот и изменение основных компонентов дрожжей по ходу этого производственного процесса. А с а н о, Н а к а д з и м а (酵母を原料とする調味料の製造に關する研究・第1報・原料組成の有利性とアミノ酸液製造工程中の原料成分の消長について・浅野浩司，中嶋譲），醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, 34, № 11, 518—522, 35—36 (японск.; рез. англ.)

Для произ-ва аминокислот вместо жмыха соевых бобов применяли сушеные дрожжи *Mycotorula japonica*, выращенные на сульфитных щелоках. Анализы показали, что кол-во сырого белка, а также соотношение кол-ва аминокислот и общего N, а также глютаминовой к-ты и общего кол-ва белков в сушеных дрожжах не ниже, чем в соевом жмыхе. Сравнительная оценка разных температурных режимов гидролиза дрожжей выявила преимущество применения низкой т-ры. Органолептич. оценка готовых препаратов подтвердила, что сушеные дрожжи являются хорошим заменителем соевых жмыхов в произ-ве аминокислот. Е. Плевако

65048. Содержание метанола в плодовых соках, напитках, полученных методами брожения, спиртах и спиртных напитках. Ф р а н с о, Ж о ф р у а (Le méthanol dans les jus de fruits, les boissons fermentées, les alcools et spiritueux. F r a n ç o t P., G e o f f r o y P.), Rev. ferment. et inds aliment., 1956, 11, № 6, 279—286 (франц.)

Результаты анализа показывают, что метанол (I) содержится почти во всех безалкогольных и спиртных напитках, причем его кол-во колеблется в широких пределах не только для разных видов напитков, но даже для разных образцов одного и того же напитка. Установлено, что содержание I в напитке зависит от состава исходного сырья, хода брожения и способа виноделия. Удлинение продолжительности контакта сока или сусла с твердой фазой исходного сырья способствует обогащению полученного напитка I. Указы-

вается, что при умеренном потреблении любого напитка нет основания опасаться токсич. действия I на организм человека. Г. Ошмян

65049. Инактивация амилолитических ферментов при различной активности среды. Мальцев П. М., Жеребцов Н. А., Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 6—9

Исследована динамика инактивации ферментов в солодовой вытяжке (В) и в фильтрате кукурузной бражки (Б). Устойчивость β-амилазы в В при pH 6,5—6 несколько ниже, чем при pH 5,5 (максимум устойчивости), а при pH 5 устойчивость β-амилазы такая же, как при pH 6,5. При повышении активной кислотности уменьшается и устойчивость β-амилазы. α-Амилаза значительно чувствительнее к воздействию активной кислотности среды. Активность декстриназы в В и Б не менялась в интервале pH 6,5—5. Отчетливая инактивация начиналась с pH 4,5. Декстриназа, как и β-амилаза устойчивее в Б, чем в В. В обеих средах устойчивость декстриназы резко падает при pH 4. Декстриназа и β-амилаза наиболее активны при pH 4,7, резкая инактивация α-амилазы происходит при pH 4,5 и ниже, а для β-амилазы и декстриназы при pH 4 и ниже. Для достижения максим. устойчивости амилолитич. ферментов при брожении необходимо, чтобы активная кислотность была не ниже pH 5 (или по крайней мере 4,5). Г. Новоселова

65050. Оценка мелассы, как сырья для производства спирта и дрожжей. Часть 10, 11. Ольбрих (Die Bedeutung und Verwertung der Melasse unter besonderer Berücksichtigung ihrer Vergärung und Verhefung. 10, 11. Olbrich Hubert), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 7, 149—151; № 8, 170—172, 176; № 9, 203—206 (нем.)

Обзор. Библ. 140 назв. См. РЖХим, 1957, 10218.

65051. Подваривание подмороженного картофеля в предразварниках. Агеев В. С., Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 39

Вымытый и взвешенный картофель направляют в предразварник, одновременно направляя в него ретурный пар. Т-ра в предразварнике достигает 80–85°. Подогретый картофель направляют в разварник. Процесс загрузки длится 3—4 мин., подъем давления в разварниках происходит в течение 8—10 мин. до 3—3,5 *ати*. За смену производят 8—13 варок, суточная производительность з-да возрастает с 600 до 900 *дкл*. Для работы по описанной схеме произведен подвод ретурного пара от паросборника в нижнюю часть предразварника по трубе диам. 63 *мм* на расстоянии 100—150 *мм* от разгрузочного шибера. Обратный клапан на нижней части трубы препятствует попаданию сырья в трубопровод и паросборник. Г. Новоселова

65052. Опыт эксплуатации оборудования при непрерывном разваривании крахмалистого сырья. Рабинович В. Д., Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 25—27

65053. Исследование спиртового брожения паточного сусла. 3. О несбраживаемых редуцирующих веществах патоки. Морита, Садахиро, Ямасита (糖蜜の酒精醱酵に關する研究・第 3 報・糖蜜中の非醱酵性還元性物質に就いて・森田三郎，貞弘昭，山下懸介) 醱酵協會誌 Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 11, 8—14 (японск.)

Методом фракционированного осаждения зрелой бражки спиртом разной конц-ии получены 7 фракций несбраживаемых редуцирующих в-в патоки, в каждой из которых определяли редуцирующую способность, азот и зольность. Выявлено наличие в них меланоидиновых соединений. В нерастворимых в спирте фракциях обнаружен ангидрид фруктозы методом хроматографии на бумаге. Ким Су Ен

65054. Применение пентахлорфенола в качестве антисептика при спиртовом брожении сахарной мелассы. Древс (Pentachlorophenol als Hilfsmittel in der alkoholischen Vergärung von Zuckerrohrmelasse. Drews W.), Branntweinwirtschaft, 1956, 78, № 22, 477—482 (нем.)

Приведены материалы по применению пентахлорфенолята натрия («эмульсан AL») (I) в качестве антисептич. в-ва при спиртовом брожении мелассы на з-дах Бразилии. Как в-во нелетучее и неактивное по отношению к оборудованию, I имеет преимущество перед другими антисептиками. Для получения хороших результатов в присутствии I необходима предварительная «акклиматизация» дрожжей к I и точная разработка ведения всего процесса на его отдельных стадиях. Приведены примеры применения I в заводских условиях при проведении брожения по классич. методу и по методу Мелль — Буано (возвратом сепарированных дрожжей). Применение I позволяет проводить более чистое спиртовое брожение мелассы, не прибегая к введению H_2SO_4. Ю. Чельцова

65055. Четырех- или двухдневное брожение, как средство повышения производительности спиртового завода на зерновом сырье. Крейпе (Viertägige oder zweitägige Gärung beim Überbrand in Kornbrennereien? Kreipe Heinrich), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 6, 113—115, 118 (нем.)

Обсуждены преимущества и недостатки способов повышения производительности спирт. з-да, работающего на зерновом сырье, путем повышения конц-ии заторов и удлинения продолжительности брожения до 4 дней или путем снижения конц-ии заторов и сокращения продолжительности брожения с 3 до 2 дней. Более целесообразным признан путь 2-дневного брожения при условии: снижения конц-ии сладкого затора с 16 до 13—14° Баллинга; расходования на осахаривание 7—8% зеленого солода в пересчете на зерно; повышения кол-ва засевных пекарских дрожжей с 0,5 до 0,75 *г/л*; повышения т-ры на 3°; добавления в качестве антисептика 40%-ного формалина в кол-ве 0,15—0,2 *мл* на 1 *л* сладкого затора. Однако даже при строгом соблюдении перечисленных условий приходится считаться с неизбежностью некоторого снижения выхода спирта при переходе с 3- на 2-дневное брожение, хотя ущерб будет заметно меньше, чем при переходе с 3- на 4-дневное брожение и соответствующем повышении конц-ии сладкого затора. Г. Ошмян

65056. Исследования по размешиванию и охлаждению сусел. Эффективность методов перемешивания и охлаждения в применении к заторам. Хосино, Нонака, Судзуки (醪の 拌冷却に關する一試驗. 星野和光，野中太郎左衛門，鈴木勇次），醱酵協會誌， Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1956, 14, № 4, 10—15 (японск.)

Исследована эффективность различных мешалок и способов размешивания и охлаждения. Приведены эксперим. данные, схемы оборудования и диаграммы. Ким Су Ен

65057. Взаимодействие спирта и кислоты при перегонке бражки и ректификации спирта. Калунянц К. А., Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 17—21

Установлено, что с повышением крепости перегоняемой жидкости в продуктах перегонки уменьшается кол-во вновь образовавшихся эфиров. При крепости водно-спирт. смеси 9,9% и длительности перегонки 4 часа 20 мин. только ~17% к-ты реагирует со спиртом. Анализ остатков в кубе показал, что уксусная к-та (I) является ярко выраженной хвостовой примесью. Поэтому при прогреве колонны до 100° этиловый спирт успевает подняться из куба в колонку и лишь небольшая его часть соединяется с I, образуя уксусноэтиловый эфир — головной продукт, переходящий в дистиллат. С увеличением конц-ии к-ты в перегоняемом продукте кол-во эфиров в конечном продукте возрастает. В процессе перегонки происходит

новообразование эфиров. Основное кол-во эфиров, присутствующих в спирте, образуется при перегонке смесей небольшой крепости, т. е. главным образом при перегонке бражки, и небольшая часть при ректификации сырца. Для предотвращения новообразования эфиров при ректификации рекомендуют работать на крепких навалках. Г. Новоселова

65058. **Определение несброженных редуцирующих веществ в спиртовых и дрожжевых бражках. Сыгорова, Штрос, Карасова** (Stanovení zbytkových redukujících látek v lihovarských a drožďařských zápařách. Syhorová V., Stros Fr., Karasová V.), Kvasný průmysl., 1957, **3**, № 1, 15—17 (чешск.)

Описаны 3 метода определения остаточных редуцирующих в-в в зрелых бражках: йодометрич. метод Шомодьи (J. Biol., Chem. 1952, **195**, 19), метод Обергарда, Любина и Шулякова и метод Низовкина, Емельянова. Б. Адамец

65059. **Качественный контроль спирта при перегонке бражек. Судзуки, Яманака** (アルコールの品質管理と抽出蒸溜に就て・第1報・鈴木睦，山中正美），醗酵協會誌. Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 9, 24—29 (японск.)

Приведены эксперим. данные двухнедельной проверки качества спирта в разных точках колонны по показателям содержания сивушного масла, альдегидов, к-т и перманганатному числу. Ким Су Ен

65060. **Аппаратура для непрерывной ректификации спирта. Дресен** (Aparatura do ciągłej rektyfikacji spirytusu. Dresen), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 4, 175—176 (польск.)

Приведены параметры аппаратуры для непрерывной ректификации спирта, типа Барбэ, производительностью: 21; 42; 62,5; 100; 125; 145; 167; 183 и 208 *дкл/час*. Г. Ошмян

65061. **Исследования состава горьких веществ спирта, получаемого из батата (I). Определение компонентов горьких веществ. Маки** (甘藷焼酎の苦味成分に[illegible]る研究・第1報・苦味成分の検索について・横光章）．醗酵工學雜誌. Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 11, 470—474 (японск.; рез. англ.)

Изучалось изменение горьких компонентов при сбраживании сока батата, обработанного эфиром или отгоном с паром или в искусств. среде, по сравнению с необработанным соком. В эфирном экстракте сока обнаружено в-во с горьким привкусом, которое превращается в горькую к-ту в ходе дрожжевого сбраживания. Эта к-та обнаружена также в спирте, полученном из батата. Она имеет R_f 0,12 при использовании в качестве р-рителя смеси бутанола, уксусной к-ты и воды (4 : 1 : 1). Г. Ошмян

65062. **Выделение (—)*втор*-бутилкарбинола из сивушных масел. Истон, Харгривс, Митчелл** (The isolation of (—) — sec.-butylcarbinol from fusel oil. Easton B. C., Hargreaves M. K., Mitchell R. K.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 4, 198—204 (англ.)

Усовершенствован способ выделения чистого (—) *втор*-бутилкарбинола, обладающего более высокой оптич. активностью (α^{25}_{5461} —5,654°), чем получаемый ранее известными методами. Изучено влияние т-ры на его оптич. активность при различной длине волны. Г. Н.

65063. **Погрешности при учете спирта контрольным снарядом. Копылова А. М.**, Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 9—11

Установлено, что погрешности в учете объема секционным барабаном контрольного снаряда (КС) зависят от скорости подачи р-ра. Наименьшая погрешность при оптимальной пропускной способности КС-35, равной 30—40 *дкл/час*, составляет 0,05—0,08%. Выведена ф-ла для вычисления относительной ошибки, допущенной снарядом. Г. Новоселова

65064. **Определение редуцирующих веществ в сброженном заторе мелассы. Лацины** (Stanovení redukujících látek v dokvašené melasové zápaře. Laciný Jan), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 10, 232—233 (чешск.)

Описан разработанный Низовкиным и Емельяновым (1947) эбулиостатич. быстрый метод определения редуцирующих в-в (РВ). Согласно методу, затор перед определением осветляют (для удаления части редуцирующих несахаров) р-ром $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ с последующим подщелачиванием безводн. Na_2CO_3. В осветленном р-ре Pb окисляют при кипячении определенным кол-вом меднощел. р-ра, избыток которого оттитровывают стандартным р-ром инвертного сахара в присутствии метиленового синего. Меднощел. р-р содержит $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, образующий с ионами меди растворимое в щел. среде соединение. Этим методом можно определить от 0,02 до 0,65% РВ в заторе. Метод включен в проект единых аналитич. методов по химико-технич. контролю спирт. произ-ва. Е. Шнайдер

65065. **Определение содержания спирта по удельному весу водно-спиртовых смесей. Раушер, Фойгт** (Bestimmung des Alkoholgehalts aus dem Tauchgewichtsverhältnis $\frac{20°}{20°}$. Rauscher K., Voigt J.), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 7, 220—221; № 8, 256; № 9, 294; № 10, 329 (нем.)

Приведены таблицы для определения содержания спирта в вес. и об.%, а также в *г*/100 *мл* в водно-спиртовых смесях по их уд. весу в пределах от 0,9999 до 0,9200 с интервалами в 0,0001 (см. РЖХим, 1957, 10225). Г. Ошмян

65066. **Правила контроля выработки и сбыта спирта. Сигмунд** (Předpisy o kontrole výroby a oběhu lihu. Sigmund Radim), Kvasný průmysl., 1957, **3**, № 4, 84—89 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Рассматриваются правила, действующие с 1-го января 1957 г. в Чехословакии. Г. Ошмян

65067. **Запорные устройства, обеспечивающие стерильность. Устинников Б. А.**, Спирт. пром-сть, 1957, № 2, 28—31

65068. **К вопросу размещения предприятий спиртовой и ликеро-водочной промышленности. Янбухтин Ш. Т.**, Спирт. пром-сть, 1957, № 3, 22—23

65069. **Исследования по выделению ацетальдегидсернистой кислоты из спиртных напитков. Дейбнер, Бенар** (Recherches sur la séparation de l'acide acétaldéhydesulfureux contenu dans les boissons alcooliques. Deibner Léonce, Bénard Pierre), Inds agric. et aliment., 1955, **72**, № 1, 13—18 (франц.)

Стабильность ацетальдегидсернистой к-ты (I) зависит не только от соотношения кол-в свободной и связанной SO_2, но в значительной мере от абс. их кол-в в р-ре. Исследования с синтетич. р-рами, содержащими небольшие кол-ва I в виде соли в присутствии небольших кол-в свободной SO_2, показали, что I может быть выделена без значительных потерь. Это согласуется с результатами предыдущих исследований над р-рами с высоким содержанием свободной и связанной SO_2. Следует при этом учесть, что в случае небольших кол-в I, точное (йодметрич.) определение I в дистиллате невозможно из-за изменений первоначального объема проб после перегонки. Необходимо перегонку проводить в таких условиях, при которых объем дистиллата заметно не отличался бы от объема первоначальной пробы р-ра I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 52937. Я. Кантор

65070. **6-й Международный конгресс Европейской пивоваренной конвенции. Копенгаген, 2—7 июня 1957 г.**— (6. Internationaler Kongreß der European Brewery Convention in Kopenhagen vom 2. bis 7. Juni 1957.—), Brauwissenschaft, 1957, № 4, 101—102; Brauwelt, B97, № 21-22, 348—349 (нем.)

65071. **Процессы окисления в соложении и пивоварении. Луксингер** (Oxidation in malting and brewing. Luchsinger W. W.), Brewers Digest, 1957, 32, № 3, 60—62, 64—67 (англ.)

В обзоре литературы рассмотрены соединения, входящие в состав сырья, полуфабрикатов и готового пива, участвующие в окислительно-восстановительных р-циях: фенольные, редуктоны, содержащие серу соединения и металлы; обсуждены колориметрич. и электрометрич. методы, характеризующие эти р-ции; описаны р-ции окисления в процессе затирания солода и кипячения сусла, р-ции восстановления при брожении пива, изменения пива от р-ции самоокисления и восстановления после пастеризации, условия, способствующие окислению пива и применение антиоксидантов. Библ. 49 назв. А. Емельянов

65072. **Подогрев солодового молока. Пономарев Н. П.**, Спирт. пром-сть, 1956, № 4, 19—20

Для поддержания температурного режима осахаривания рекомендуется поступающее солодовое молоко подогревать до 57°, пропуская через змеевик осахаривателя первой ступени, при т-ре сусла в нем 59°. Этим обеспечивается пастеризация всего солодового молока, исключается понижение т-ры массы в осахаривателе второй ступени <57°, создаются условия для более полного использования крахмала солода и исключается инактивирование солодового молока при подогреве. А. Прогорович

65073. **Определение изогумулона и его аналогов в пиве. Говард, Татчелл** (Determination of isohumulone and its analogues in beer. Howard G. A., Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 2, 142—153 (англ.)

Методы газовой хроматографии, примененные ранее для детального анализа смол хмеля, использованы для определения соотношения изокогумулона, изогумулона и изоадгумулона в общем составе горьких в-в пива. Изо-соединения экстрагированы петр. эфиром вместе с загрязняющими в-вами, которые были удалены смесью метанола и HCl; изо-соединения были окончательно колич. извлечены р-ром NaOH и часть этого конечного экстракта использована для определения общего кол-ва горьких в-в с помощью УФ-спектроскопии. Остаток экстракта окислен H_2O_2 и дана характеристика полученных жирных к-т методом газовой хроматографии. Исследована природа загрязняющего материала, экстрагируемого из пива, и установлено, что он состоит из 3 фракций, одна из которых содержит смесь гумулиновой к-ты и ее аналогов. Пропорция когумулиновой к-ты в этой группе отличается от пропорции изокогумулона и общего содержания изосоединений в этом же образце пива. Остальные две фракции загрязняющих в-в состоят из смеси аналогов. А. Емельянов

65074. **Количественное определение некоторых представителей комплекса витаминов группы В в различных сортах уксуса. Хезелер, Хербст, Юст** (Quantitativer Nachweis einiger Vertreter des Vitamin-B-Komplexes in verschiedenen Essigarten. Haeseler G., Herbst A.-M., Just F.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 8, 156—157 (нем.)

В различных сортах винного, спиртового и травяного уксуса, а также в х. ч. уксусной к-те определяли содержание рибофлавина (I), амида никотиновой к-ты (II) и пантотеновой к-ты (III) микробиологич. методом, основанным на чувствительности некоторых микроорганизмов к содержанию витаминов в питательной среде (Branntweinwirtschaft, 1952, 74, 324). Для определения I и III применяли Lactobacillus casei ε, для II — Lactobacillus arabinosus 17/5, определяя кол-во образованной молочной к-ты. Полученные результаты показывают, что наивысшее содержание I, II и III наблюдается в натуральном винном уксусе, затем следуют травяной и спиртовый уксусы. При хранении 10%-ного спиртового уксуса в стеклянной посуде в течение 8 лет резко снижается содержание в нем I и III, тогда как содержание II практически не меняется. В х. ч. уксусной к-те витаминов не обнаружено. Содержание витаминов в исследованных образцах уксуса колебалось в пределах: 8—64,5 γ/л для I, 60—266 γ/л для II и 12,5—167 γ/л для III. Г. Ошмян

65075. **Получение масляной кислоты путем брожения патоки. Славе** (Obţinerea acidului butiric prin fermentarea melasei. Slave T.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 11, 8—10 (рум.)

Для получения масляной к-ты (I) производили анаэробную ферментацию патоки бактериями *Clostridium saccharobutyricum*. Оптимальные условия брожения: конц-ия сахара 8%, т-ра 38—40°, продолжительность 12—15 суток, с добавлением (в % к содержанию сахара) $(NH_4)_2SO_4$ 1,33 и суперфосфата 4,32%. Добавлением 60% (к сахару) $CaCO_3$ поддерживали pH 6,5—7. При извлечении сырой I наилучшие результаты получены следующими способами: а) сброженную массу обрабатывали разб. H_2SO_4 и упаривали в вакууме досуха, дистиллат обрабатывали р-ром $CaCl_2$ (или NaCl); б) массу обрабатывали технич. HCl в незначительном избытке и трижды экстрагировали *н*-бутанолом; в) обрабатывали массу смесью H_2SO_4 и C_2H_5OH, отгоняли эфиры и омыляли $Ca(OH)_2$, фракционной перегонкой в вакууме (при 20,1 *мм* рт. ст. I перегоняется при 75,9°, при 10 *мм* рт. ст. 643° сырой I получали чистую I). Выход I ~ 35% (к сахару). Расход сырья на 1000 *кг* I (в *т*) патоки (50%) 6,56, $(NH_4)_2SO_4$ 0,044, суперфосфата 0,144, $CaCO_3$ 2, технич. HCl 3,5, NaCl 1,5, воды 150—200, CO_2 0,1. А. Марин

65076. **О рационализации виноделия (В порядке обсуждения). Буйко М. А.** (Ку привире ла рационализаря продучерий винулуй. (Ын рындуяла де дискутаре). Буйко М. А.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 1, 35—36 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 1, 35—36

65077. **Зависимость титруемой кислотности вин от погоды. Береньи** (A borok titrálható savtartalma és az időjárási elémek, közötti összefüggés. Berényi Dénes), Növénytermelés, 1956, 5, № 2, 199—206 (венг.)

Исходя из хорошей корреляции (0,8972) между кол-вом осадков (x_2) в Будапеште и в среднем по всей Венгрии за май — сентябрь, а также между x_2 в Будапеште и средней титруемой кислотностью вин (y) Венгрии (0,9111), в продолжение и развитие работы Ференци (Növényterm., 1955, 4, 323) предпринята попытка установить корреляцию между y, с одной стороны, и x_2, средней т-рой (x_3) и числом часов ясной погоды (x_4) в Будапеште — с другой стороны. Средние значения: $y = 6{,}06$ *г/л*, $x_2 = 112{,}6$ *мм*, $x_3 = 21°$ (за май — сентябрь), $x_4 = 814$ час. Получено ур-ние регрессии $\Delta y = 0{,}0105\ \Delta x_2 - 0{,}2026\ \Delta x_3 + 0{,}0086\ \Delta x_4 + 2{,}1323$, где Δy и т. д. — отклонения от средних величин. Приведены данные за 1947—1953 гг. Отклонения вычисленных значений y от истинных не превышают 0,2 *г/л*. На основании метеорологич. данных вычислены значения y: за 1954 г. 6,05 *г/л*, за 1955 г. 5,9 *г/л*. Ур-ние регрессии дает возможность вычислить достоверно в среднем 89,61% Δy, в то время как ур-ние Ференци $\Delta y = 4{,}8938 + 0{,}7617\ \Delta x_2$ дает лишь 45% Δy. Г. Юдкович

65078. **Замечания по поводу статьи Береньи «Зависимость титруемой кислотности вин от погоды». Ференци** (Megjégyzések Berényi Dénes: «A borok titrálható savtartalma és az időjárási elemek közötti összefüggés» cimü dolgozatához. Ferenczi Sándor), Növénytermelés, 1956, 5, № 2, 208—210 (венг.)

65079. **По поводу работ Береньи и Ференци. Сюч** (Hozzászólás Berényi és Ferenczi dolgozához. Szüts Zoltàn), Növénytermelés, 1956, 5, № 2, 207 (венг.)

65080. **Изучение винных дрожжей. III. Сравнительное изучение дрожжей в непастеризованном виноградном сусле. Ранкин** (Studies on wine yeasts. III. Comparison of yeasts in unpasteurized grape juice. Rankine B. C.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 3, 421—425 (англ.)

Наиболее активной культурой № 350 из селекционированных дрожжей, акклиматизированных к SO_2 (при содержании его 200 *мг* на 1 *л*), сбраживали осветленный чистый виноградный сок, содержащий 120 *мг* SO_2 в 1 *л*. Кол-во засевного материала — чистой культуры — составляло 1,3 и 5% к объему среды. Лучшие результаты получены при 1%. Плотность сусла 15° по сахарометру. Брожение длилось 30 дней. Результаты серии опытов показали, что селекционированные винные дрожжи увеличивают выход этилового спирта, ускоряют сбраживание, улучшают прозрачность и вкус вина. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 62422.

О. Бакушинская

65081. **Брожение сусла в непрерывном потоке под подушкой углекислого газа. Кошев Л. А., Цимерман С. И., Опря А. П.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 2, 49—53

Положительные результаты 2-годичного испытания опытной установки для сбраживания виноградного сусла в непрерывном потоке под подушкой CO_2 послужили основой для разработки проекта промышленных установок. Проектом предусмотрено наличие батареи из 7—9 одинаковых по емкости бродильных резервуаров (БР) и 1 аппарата для разведения чистой культуры дрожжей, из расчета 10%-ной емкости БР. Отношение высоты БР к его диаметру — 1,2 : 1. Коэф. заполнения БР 0,85. Все БР соединены перепускными трубами для последовательного перетока бродящего сусла из одного БР в другой; обеспечена возможность выключения из батареи любого БР без нарушения непрерывности потока сусла. CO_2 отводят по перепускным трубам, последовательно через все БР, в спиртоловушку, установленную в конце батареи. Контроль и регулирование т-ры брожения, а также скорости притока сусла в батарею автоматизированы. Перед поступлением в БР, сусло должно обязательно отстаиваться 10—16 час. с введением 50—75 *мг/л* SO_2. Отстаивание сусла можно заменить центрифугированием. Сусло поступает в 1-й БР самотеком из напорного резервуара или направляется центробежным насосом. В начале работы в 1 из первых 2 БР (1 из них резервный) задается разводка чистой культуры дрожжей в кол-ве 8—10% полезной емкости БР, а скорость притока сусла регулируется из расчета наличия в бродящем сусле постоянного кол-ва дрожжевых клеток 50—100 млн. на 1 *мл*. Регулирование т-ры производится только в первых 4 БР. Опытный винноматериал, сброженный в потоке, обладал более сильно выраженным ароматом и получил дегустационную оценку 7,6 балла, против 7,2 балла для контрольного образца, при практически одинаковом содержании альдегидов (59 и 61,6 *мг/л*). Приведена схема опытной установки.

Г. Ошмян

65082. **О повышении стойкости бутылочного вина. Патек** (Pro svýšení ctabilisace vín v lahvich. Pátek Jaroslav), Vinařství, 1956, 49, № 8, 124—126 (чешск.)

Рассмотрены общие требования к проведению производственных процессов при выдержке и разливе вин для получения стойкого в хранении вина в бутылках.

Б. Адамец

65083. **Дискуссия по статье: Кучер «Опыты применения препаратов серебра для обеззараживания сахаросодержащих жидкостей». Вальтер; ответ автора** (Versuche über den Gebrauch von Silberungsmitteln zur Keimfreimachung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. (Eine Erwiderung). Walter, Antvort Kutscher U.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1955, 8, № 12, 161—163 (нем.)

Высказываются сомнения относительно правильности выводов Кучера (РЖХим, 1956, 73423) о непригодности препаратов серебра для обеззараживания безалкогольных напитков только на основе испытания действия 5 препаратов. Приводятся данные об успешном промышленном применении некоторых препаратов серебра для обеззараживающих целей. Кучер отвергает возражения, указывая, что решающее значение имеет состав микрофлоры, который предопределяет эффективность или непригодность испытуемого препарата серебра.

Г. Ошмян

65084. **Безалкогольные сладкие напитки, приготовленные с эмульсионными эссенциями. Бенк** (Mit Emulsionsessenzen bereitete süße alkoholfreis Erfrischungsgetränke. Benk E.), Getränke — Ind., 1957, 11, № 7, 13—14 (нем.)

Указывается, что, по действующим в ФРГ законоположениям, безалкогольные напитки, приготовленные с применением эмульсионных эссенций, не могут быть допущены в продажу, поскольку при этом приходится прибегать к использованию эмульгаторов из числа в-в, не входящих в состав натуральных соков и плодов.

Г. Ошмян

65085 Д. **Исследование процессов воднотепловой обработки сырья в спиртовом производстве. Забродский А. Г.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

65086 П. **Прибор для определения объема газа, растворенного в жидкости. Боккелман, Ханфт** (Device for determining volume of gas in liquid. Bockelmann John B., Hanft Charles) [The F. & M. Schaefer Brewing Co.]. Пат. США 2736191, 28.02.56

Прибор представляет собой удлиненный полый цилиндр, разделенный на две камеры, в одной из которых (нижней) помещают испытываемую жидкость, другая служит для определения давления в первой. Камеры отделены одна от другой металлич. пластиной с отверстием, закрытым сверху эластичной пленкой или гибкой мембраной. В нижней камере имеются закрывающиеся впускное и выпускное отверстия для испытываемой жидкости. Объем этой камеры при помощи спец. устройства может изменяться в определенном отношении к объему помещаемой в ней жидкости. К нижней стороне пластины, разделяющей камеры, одним концом прикреплена биметаллич. полоска, свободный конец которой передвигается в соответствии с изменением т-ры в камере. Этот конец соединен с эластичной пленкой и через нее и заполняющую верхнюю камеру жидкость (воду) находится в гидравлич. соединении с манометром, установленным на приборе и показывающим давление в нижней камере в соответствии с изменениями т-ры в ней. Шкала манометра может быть градуирована в единицах объема газа и, таким образом, без использования спец. эксперим. таблиц может быть непосредственно определен объем газа с погрешностью $\sim 3\%$. Для облегчения вытеснения

воздуха из камеры, при ее заполнении испытываемой жидкостью, верхняя часть прибора скошена под углом к продольной оси и выпускное отверстие помещено в верхней части скоса под разделяющей камеры пластиной. С. Светов

65087 П. Производство ферментов плесневых грибов для осахаривания крахмала. Окадзаки (麹菌から澱粉糖化酵素を製造する方法・岡崎浩) [三共株式會社, Санкё кабусики кайся]. Японск. пат. 49, 6.01.56

Экстракт твердой питательной среды или жидкую питательную среду плесневых грибов (*Aspergillus oryzae*) насыщают $(NH_4)_2SO_4$, отфильтровывают кристаллы белковых в-в, диализируют фильтрат и удаляют неорганич. ионы. В диализированном р-ре растворяют до 2% твердой $HgCl_2$ и нагревают р-р. Далее отфильтровывают осажденные белки и другие осадки, диализируют фильтрат, подщелачивают карбонатами щел. металлов, добавляют риванол и получают осадок, состоящий из ферментов и риванола, отделяют центрифугированием верхний слой жидкости, удаляя таким образом полисахариды, и получают желтый осадок, состоящий главным образом из риванола и ферментов. Порошок растворяют в кислом (рН 4,5—5,5) буферном р-ре, адсорбируют с помощью японской кислой глины, удаляют риванол, диализируют или обрабатывают ионитом и получают чистый р-р ферментов, отличных от β-амилазы, употреблявшейся ранее для гидролиза крахмала. Пример. В течение 3 дней обычным способом выращивают *Aspergillus oryzae*, при низкой т-ре добавляют этанол до 60—70%, полученный осадок сушат при низкой т-ре. Приготовляют 10%-ный водн. р-р полученного порошка, фильтруют, получая фильтрат А. Добавляют к нему твердого $(NH_4)_2SO_4$ до полного насыщения, отфильтровывают осажденные белковые в-ва и получают фильтрат В. Диализируют его через целлофановую пленку 3—4 дня, фильтрат при ⩽40° концентрируют в вакууме и получают концентрат Д. В Д добавляют до содержания 1—2% твердой $HgCl_2$ при т-ре 30°, оставляют на 1—4 суток, отфильтровывают осадок, диализируют и получают фильтрат Е. В Е добавляют $^1/_5$ (от объема Е) 1%-ного р-ра риванола и $^3/_5$ 1%-ного р-ра Na_2CO_3, через 30—60 мин. центрифугированием отделяют желтый осадок, растворяют его в буферном р-ре (рН 4,5—5,5), центрифугированием отделяют загрязняющие элементы, вводят японскую кислую глину, адсорбируют риванол, сушат, фильтруют, диализируют дистилл. водой и получают чистый фильтрат. Полученный продукт находит применение в биохимии, химии ферментов, крахмала, а также используется в крахмальной, спиртовой пром-стях и фармацевтике. В. Гужавин

65088 П. Препарат для устранения постороннего запаха спиртов. Катодзуми (蒸溜酒脱臭剤製造法・加登佳敏). Японск. пат. 9148, 15.12.55

Замороженные и сушеные листья шелковицы смешивают с выделениями шелковичных червей, размалывают, добавляют 1%-ный р-р уксусной к-ты в кол-ве 18 *л* на каждые 3,75 *кг* смеси, нагревают до 60°, добавляют 20 *г* $NaHCO_3$ и фильтруют через хлопчатобумажный мешок. Отдельно готовят смесь из 40% жмыха семян чая, 35% жмыха семян овощей, 12% пшеничной муки и 3% $NaHCO_3$, вносят в сосуд с водой, выдерживают некоторое время мешок с остатком от фильтрации, отжимают и промывают чистой водой содержимое мешка. Промытый остаток желто-зеленого цвета содержит: хлорофилл, крахмал, растительные белки, целлюлозу и другие в-ва. К остатку добавляют рыбную и пшеничную муку, культивируют на этой среде койи при 40°, затем добавляют солод, сушат при т-ре <40° и размалывают. Полученный продукт служит для устранения постороннего запаха из спиртов. Ким Су Ен

65089 П. Высококачественная водка со вкусом сливянки. Цесляк (Wódka gatunkowa o smaku śliwowicy. Cieślak Jan) [Śląska Wytwórnia Wódek Gatunkowych]. Польск. пат. 36320, 30.09.54

Патентуется следующий состав 40%-ной водки в пересчете на 1000 *л*; ректификата 1-го сорта 360 *л*; морса из слив сорта венгерка 125 *л*; сливовых спиртовых настоев из венгерки 25 *л*, из мирабели 10 *л*, из ренклода 5 *л*, из сушеных слив 25—30 *л*; спирт. настоев из терновника 20 *л*, из яблок 20 *л*, из вишневых косточек 3 *л*; 10%-ного р-ра ванилина 1,5 *л*, морса из черники 35 *л*; сахарного сиропа 260 *л* (из 260 *кг* сахара); 80 *г* лимонной к-ты; жженого сахара 2 *л*; дистилл. воды до 1000 *л*. Приведены указания по приготовлению морсов и настоек, а также по способу купажирования. Г. Ошмян

65090 П. Способ получения молочной кислоты и низших насыщенных алифатических монокислот. Ермаков (Procédé de fabrication de l'acide lactique et des monoacides aliphatiques saturés inférieurs. Ermakoff R. M.), Франц. пат. 1059935, 29.03.54 [Chime et industrie, 1954, **71**, № 6, 1170 (франц.)]

В сусло, содержащее 4—20% сбраживаемых в-в (сахаристых или вообще в-ва на базе глюцидов или полиглюцидов) или крахмалистых в-в, вносят бактериальную закваску из пенистых отходов сахарного произ-ва или дрожжи, полученные самопроизвольным сбраживанием этих же пенистых отходов. Брожение протекает при 35—50° и рН среды 5—7. О. Славина

65091 П. Способ производства газированных напитков. Хьюз (Methods of making carbonated beverages and preparations for use therein. Hughes Walter L.). Пат. США 2742363, 17.04.56

В сосуд из водопроницаемого фильтрующего материала помещают бикарбонат щел. металла (предпочтительно $NaHCO_3$) и катионит типа сульфокислоты и воду для растворения бикарбоната и осуществления ионообменной р-ции между ним и смолой с образованием в р-ре H_2SO_3 и замещением ионов водорода смолы на ионы металла (по р-ции: $RSO_3H + NaHCO_3 = RSO_3Na + H_2CO_3$ с последующей диссоциацией: $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$). Образовавшийся р-р отфильтровывают от частиц смолы через проницаемые стенки сосуда в тару для готового напитка. Смолу берут в кол-ве стехиометрически эквивалентном или несколько большем по отношению к кол-ву бикарбоната. Напр., для получения 227 *г* газированного напитка берут 1,5 *г* порошкообразного или мелкораздробленного $NaHCO_3$ и 10 *г* сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола в виде гранул диам. 0,1—1 *мм*. Воду охлаждают до ~4,5° или помещают в нее кусочек льда. Для приготовления напитка требуется 1—3 мин. К напитку можно добавить слабую органич. к-ту, напр., лимонную. С. Светов

См. также: Колич. определение спирта 63815. Сульфитно-спиртовая пром-сть 64891. Анализ горького в-ва хмеля 63827. Коррозия в пивоваренном произ-ве 65209. Кондиционирование воздуха в ферментационных камерах 65386

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

65092. Дискуссия по статье: Ольсен, Милс «Успехи технологии пищевых продуктов». Хасс. Ответ авторов (Food technology by A. G. Olsen and Mills D. A. Commenty — Hass H. B. Authors'closure). Mech. Engng, 1957, **79**, № 4, 390 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 13821.

65093. Консервная промышленность Швеции. Часть 2. Быстрое замораживание. Спорл (Preserved foods for the Swedish larder. Part 2. Quick-freezing. Sporle Charles H.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 6, 237—241 (англ.)

Описание ассортимента и методов замораживания, применяемых крупной шведской фирмой, выпускающей замороженные продукты. Большое место в ассортименте занимают замороженная малина, черная смородина, черника, шпинат, горошек, морковь, укроп, мясо, куры, рыба. Отмечается, что холодильники и транспорт для перевозок замороженных продуктов оборудованы на высоком технич. уровне. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 46583. Т. Сабурова

65094. К определению бромсодержащих ингибиторов брожения в пищевых продуктах. Камоццо (Sulla determinazione degli antifermentativi bromurati negli alimenti. Camozzo Silvio), Chimica, 1957, **33**, № 3, 103—106 (итал.)

Разработан фотоколориметрич. метод определения брома в продуктах питания (обработанных для стабилизации монобромуксусной к-той (I) или ее эфирами), основанный на р-ции HBr с $H(AuCl_4) + 4H_2O$. В платиновой чашке берут 50 *г* (или 50 *мл*) продукта, добавляют 2 *мл* 5 н. KOH, 2 *г* кальцинированной MgO, упаривают досуха на водн. бане и помещают в муфельную печь (600°) на 1 час. Остаток обрабатывают кипящей водой, фильтруют, промывают чашку 3—4 раза горячей водой (~50 *мл*) и пропускают через тот же фильтр. Фильтрат упаривают до ~10 *мл*, подкисляют 2 *мл* конц. HCl, удаляют на водн. бане CO_2, охлаждают и сливают в мерный цилиндр на 20 *мл*, добавляют 3 *мл* р-ра $H(AuCl_4) + 4H_2O$ (1 *мг* соли/1000 *мл* воды), доводят водой до метки и фотоколориметром Пульфриха определяют кол-во Br в *мг* (делением показаний прибора на 3 и умножением на 5,475). По кол-ву Br вычисляют кол-во I в 1000 ч. продукта (*мг* Br × 34,8). Библ. 21 назв. А. Марин

65095. Применение моноглицерида стеариновой кислоты в пищевой промышленности. Кресси (Glyceryl monostearate in food. Cressey S.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 4, 165—168, 175 (англ.)

Продажный моноглицерид стеариновой к-ты (I) не является чистым продуктом и содержит (в %) α-моностеарата 30—33, дистеарата 45—47, тристеарата 20—23, свободного глицерина 3—5 и остатки мыла. Типичный I имеет следующие показатели: кислотность 1,5, число омыления 155 *мг*, т. пл. 56°, йодное число 25. Рекомендуется применение I при произ-ве хлеба, кексов, мороженого, шоколадной глазури. Приведены типовые рецептуры. Внутреннюю поверхность банок для консервированного мяса рекомендуется покрывать пленкой I. Рассмотрен вопрос о влиянии I на черствение хлеба. Библ. 23 назв. М. Антокольская

65096. Исследования в области хранения зерна, проведенные в Хатчинсоне и Джеймстауне (США). Шмидт (Wheat storage research at Hutchinson, Kans., and Jamestown, N. Dak. Schmidt J. L.), Techn. Bull. U. S. Dept Agric., 1955, № 1113, 1—98 (англ.).

65097. Фракционирование белков сои и электрофоретическая характеристика фракций. Смит, Шуберт, Белтер (Soybean protein fractions and their electrophoretic patterns. Smith Allan K., Schubert Elliot N., Belter Paul A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 5, 274—278 (англ.)

Обезжиренную соевую муку обрабатывали водой при pH 6,5—6,7. Вытяжку подкисляли H_2SO_3 до pH 4,5 для осаждения белков. Полученный сгусток, содержащий ~66% воды, делили на 3 ч.: 1-ю не отмывали, 2-ю отмывали при встряхивании с большим кол-вом воды, 3-ю растворяли в щел. воде при pH 9,0, осветляли центрифугированием и добавлением H_2SO_3 pH 4,5, вновь осаждали белки. Сгусток дважды промывали водой, все пробы сушили методом сублимации и изготовляли 1,2%-ные р-ры, применяя фосфатный буфер при pH 7,6 и изучали электрофоретич. характеристику в приборе Перкин — Эльмера Тизелиуса. Установлено, что водорастворимые белки сои при pH 4,5 делятся на растворимую и нерастворимую фракции, каждая из которых содержит по 5 компонентов. Два компонента являются общими для обоих фракций, поэтому для большей точности можно говорить лишь о 8 идентифицированных компонентах белков сои. Наиболее однородна фракция, извлеченная при pH 4,2 0,5 н. NaCl из белка, осажденного к-той. В. Гурпи

65098. Современные способы производства хлеба с применением жидкой закваски. Ямамото (液種醗酵製パン法の現状．山本[illegible]), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, **22**, № 12, 44—46 (японск.)

65099. Способы изготовления кондитерских изделий. Ч. X, XI. Донк (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk. Dónk A. B.), Cacao, chocolade, suikermerken, 1955, **23**, № 12, 420—421; 1956, **24**, № 3, 104 (гол.) Части III — IX см. РЖХим, 1957, 36305

65100. Улучшение качества кондитерских изделий. Берман (Protect ingreidients to get best results. Berman Matthew), Candy Ind., 1957, **108**, № 5, 7—8, 38 (англ.)

Рассмотрены способы защиты кондитерских изделий от влияния внешней среды: обсыпка изделий сахаром, обертка во влагонепроницаемую бумагу, кондиционирование воздуха в производственных и складских помещениях. Рекомендуется в помещениях для хранения изделий поддерживать т-ру ~18° и относительную влажность воздуха в пределах 50—55%. Указывается на необходимость правильного хранения чувствительного к изменениям т-ры и влажности сырья (ореховой массы, шоколадной глазури, жиров, эфирных масел, сухих фруктов, миндальной пасты, сахарной пудры, молочных продуктов, формовочного крахмала и др.) и упаковочных материалов. Для снижения т-ры в варочных цехах необходима изоляция варочной аппаратуры. Молочную карамель и нугу после отливки рекомендуется укладывать на металлич. лотки и передавать их в помещения с постоянной относительной влажностью воздуха ⩽ 50% и т-рой 18—20°, или же покрывать лотки вощеной бумагой и на нее укладывать изделия после их охлаждения до т-ры ниже т-ры плавления воска. В. Никифорова

65101. Эмульгаторы в производстве бисквита. Антокольская М. Я., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 4, 20—23

Испытаны: фосфатиды, моно-и диглицериды, гидрофильные липины на полиглицеринах и стеарат сорбит. Все испытанные эмульгаторы улучшают упругопластично-вязкие свойства теста. Установлено, что наилучшее качество эмульсий обеспечивает применение фосфатидов. При добавлении 2% фосфатидов диаметры шариков составляют 5—30 μ, при 5% 5—10 μ. Рекомендуется готовить сахарный бисквит на эмульсии с добавлением 2—5% пищевых фосфатидов от веса жира. Г. Новоселова

65102. Способ производства шоколадного торта. Мори (チョコレートクレストのつくり方．[illegible]司), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1957, 23, № 2, 60—64 (японск.)

65103. Способ изготовления больших кофейных кексов. Харуки (大型のーコーヒー・ケーキ・春木悦夫) 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1957, 23, № 1, 92—93 (японск.)

65104. Коррозионная стойкость металлов в сахарных и карамельных сиропах. Авдеева А. В., Соко-

ловский А. Л., Цыганова П. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 4, 12—14

Установлено, что сталь Ж-17-Т (хромистая) вполне устойчива во всех сиропах. Сталь Я-1-Т (хромоникелевая) вполне устойчива в карамельном сиропе на инверте и менее устойчива в сахарном сиропе, содержащем 1% молочной к-ты и 1% лимонной к-ты (pH 2,87), в инвертном (pH 3,14) и карамельном сиропах, приготовленных на патоке и на инверте. Алюминий устойчив в сахарном сиропе с pH 2,87 и в карамельном на инверте и начинает корродировать в подкисленном карамельном сиропе, приготовленном по нормальной рецептуре. Медь корродирует в подкисленных сиропах. Сталь-3 неустойчива во всех испытанных сиропах и непригодна для сиропа из крошек и для карамельного сиропа. Медь непригодна для сиропа из крошек. Хромистая и хромоникелевая стали совершенно устойчивы в этих средах. Г. Новоселова

65105. Кристаллизация помадной массы. Клей (Production checkpoints eliminating crystals from the fondant batch. Clay Clifford), Candy Ind., 1956. **107**, № 10, 7—8, 43 (англ.)

Рассмотрены причины появления кристаллов в процессе уваривания помадных сиропов и способы предупреждения кристаллизации. Отмечается значительное влияние т-ры. Для более равномерного распределения тепла рекомендуется вести уваривание в аппаратах небольшого размера. Влиянием особенностей теплового режима объясняют то, что при уваривании сиропа в непрерывнодействующем вакуум-аппарате необходимо добавление значительно больших кол-в антикристаллизаторов, чем при уваривании под давлением. Чем горячее сироп, в который добавляют антикристаллизатор, тем меньше опасность кристаллизации. Добавление антикристаллизатора должно производиться при 110° или ниже в зависимости от оборудования. Приведена рецептура помады. В. Никифорова

65106. Устойчивое поверхностное натяжение пены. Аликонис (Foam must have surface tension stability. Alikonis Justin J.), Candy Ind., 1957, **108**, № 2, 5, 10, 45 (англ.)

Качество некоторых видов кондитерских полуфабрикатов и изделий (фреппа, маршмеллоу, пастилы) зависит от свойств пены, получаемой в процессе произ-ва изделий. Рассмотрены факторы, определяющие стойкость пены: поверхностное натяжение пены, качество и конц-ия пенообразователя, способ сбивания. Указывается на способ, позволяющий получать пену без взбивания: жидкий белковый материал предварительно смешивают с воздухом путем разбрызгивания, затем пропускают через диффузионную камеру, получая стойкую пену. В. Никифорова

65107. Сладкие блюда из яблок. Сэкия (林檎を應用たデザート・關矢), 製菓製パン, Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1956, 22, № 12, 90—91 (японск.)

65108. Экспериментальные исследования по хранению вишни (*Prunus avium*). II. Серини (Contributi sperimentali alla conservazione delle ciliege (Prunus avium). Nota II. Serini Giuseppe), Freddo, 1957, **11**, № 1, 7—9, 13—15 (итал.)

Изучено влияние хранения двух сортов вишни в атмосфере, содержащей 12% CO_2. Установлено удлинение допустимого срока хранения вишни. Необходимо собранную вишню возможно быстрее закладывать на хранение. Часть I См. РЖХим, 1957, 62495. Г. Н.

65109. Влияние соотношения количеств соли и кислоты на качество квашеной капусты. Педерсон, Олбери, Робинсон (Effects of salt-acid ration on quality of sauerkraut. Pederson Carl S., Albury Margaret N., Robinson Willard B.), Food Packer, 1956, **37**, № 8, 26 (англ.)

Для получения квашеной капусты высшего качества необходимо следить, чтобы отношение соль : к-та было в пределах 1,1—1,7. Более высокое его значение указывает на незаконченность процесса брожения капусты (низкая кислотность), которая будет иметь худший вкус. Добавление соли не дает в этом случае положительных результатов. Рекомендуется загружать шинкованную капусту и соль в дошники по весу, и после того, как свежий рассол пройдет толщу капусты до дна чана, добавить еще некоторое кол-во соли. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 13885. В. Гурни

65110. Плодовые соки как напиток, полезный для здоровья. Швейсхеймер (Süßmost als Gesundheitsgetränk. Schweisheimer W.), Getränke-Ind., 1957, **11**, № 7, 14—15 (нем.)

Популярная статья. Г. О.

65111. Обработка плодовых соков ионитами. 2. Применение их при производстве виноградного сока. Кагами (果汁のイオン交換處理について・第 2 報・グレープ・ジュースの製造への應用について・加賀美元男), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 11, 515—518, 35 (японск.; рез. англ.)

Сок из винограда Concord и Muscat Bailey A. получали горячим прессованием, а из винограда Millenium и Koshu — смешиванием соков горячего и холодного прессования. Сок из винограда Concord имел сильный запах мускуса, но однократное пропускание через катионит значительно снизило содержание летучих в-в. Запах сока из винограда трех других сортов улучшался при снижении pH пропусканием через катионит. Часть I см. РЖХим, 1957, 62523. Г. Малышкина

65112. Аппаратура для концентрирования плодового сока. Мураяма (NH_3 ヒートポンプ式直接法 (*Mojonnier Lo temp Evaporator*) による果汁濃縮裝置・村山豪), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1956, **31**, № 347, 36—40 (японск.)

65113. Изучение производства сока цитрусового плода натсумикан. XVIII. Механизм потемнения сока (6). Реакции потемнения и фурфурол. Номура (夏蜜柑果汁制造に關する基礎的研究・第 18 報・果汁の褐變機構について・其の6・フルフラール系物質の褐變反應・野村男次), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 6, 247—251 (японск.; рез. англ.)

Потемнение сахарных р-ров, если их нагревать до высокой т-ры в присутствии или в отсутствие аминокислот, сопровождается образованием целого ряда фурановых соединений. Изучена роль соединений фурана в р-ции потемнения сока. При нагревании (в присутствии или в отсутствие глицина) галактуроновой или пектиновой к-т, подвергнутых расщеплению действием H_2O_2, образуются глюкоза и арабиноза. Изучено влияние постепенного перехода фурфурола (I) в арабинозу (II) на степень окраски сахарных р-ров. Интенсивность окраски р-ров зависит от начального кол-ва I в р-ре, а также суммарного кол-ва I и II. Не было обнаружено ускорения р-ций потемнения водных р-ров I под влиянием глицина. Р-ры фурфурола темнеют в присутствии CH_3CHO, но не HCOH. Образование альдегидов из аминокислот не является основной р-цией, вызывающей потемнение. Образование NH_3 из аминокислот играет бо́льшую роль при потемнении. Из реакционной смеси фурфурол + NH_3 был выделен фурфурин — единственное имидазольное соединение, выделенное из потемневшего р-ра фурфурола. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 53307. В. Гурни

65114. Новый тип «жующего» тендерометра для определения консистенции пищевых продуктов. II. Изучение зависимости между жевательным движением и раздавливающим усилием. III. Корреляция показаний «жующего» тендерометра с результатами органолептической оценки и показаниями тендеро-

метра Кэнко. Проктор, Дейвисон, Броди (A recording strain gage denture tenderometer for foods. II. Studies on the masticatory force and motion, and the force-penetration relationship. III. Correlation with subjective tests and the Canco tenderometer. Proctor Bernard E., Davison Sol, Brody Aaron L.), Food Technol., 1956, **10**, № 7, 327—331; № 8, 344—346 (англ.)

II. На основании изучения многочисленных осциллограмм, отображающих жевательное усилие «жующего» тендерометра, полученных при испытании различных продуктов, установлено, что он наиболее близко отображает действительный процесс жевания пищи и дает правильную характеристику консистенции испытуемого продукта. Испытание проводили с зеленым горошком, яблоками, миндалем, мясом.

III. При испытании различных образцов зеленого горошка установлено, что показания «жующего» тендерометра хорошо согласуются с данными органолептич. оценки образцов. По сравнению с тендерометром Кэнко, жующий тендерометр имеет то преимущество, что показывает не только качество средней пробы, но и отображает степень однородности испытуемого образца. Часть I см. РЖХим, 1956, 34437. Т. Сабурова

65115. Определение метанилового желтого в продуктах из бобовых. Митра, Рой (Detection of metanil yellow in pulses dal. Mitra S. N., Roy S. C.), Current Sci., 1957, **26**, № 3, 89 (англ.)

Метаниловый желтый (I) — вредный краситель (продукт переработки каменного угля) иногда применяют в Индии для подкрашивания бобовых, напр. голубиного гороха. Разработан метод его определения. Пробу продукта обрабатывают небольшим кол-вом конц. HCl. В присутствии I смесь приобретает фиолетовую окраску. Затем 20 *г* измельченного продукта обрабатывают ~ 150 *мл* воды, добавляют несколько капель конц. NH_3 и кипятят несколько минут. Р-р декантируют и подкисляют 3 н. HCl, помещают в него волокна белой шерсти и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30—40 мин. Окрашенную шерсть промывают водой и кипятят в 100 *мл* воды, подкисленной HCl, снова промывают водой и извлекают из шерсти I слабым горячим р-ром NH_3. Полученный р-р делят на 2 части. Одну хроматографируют. Другую подкисляют HCl и окрашивают в ней (при кипячении) свежие волокна шерсти. Г. Новоселова

65116. Обнаружение добавления восстановленного молока к натуральному. I. Ватанабэ, Фудзиёси (還元牛乳の鑒定法について. 第1報 渡邊直政, 藤好實), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 6, 758—761 (японск.; рез. англ.)

10 *мл* испытуемого молока разбавляют 10 *мл* воды и, добавляя CH_3COOH, доводят pH смеси до 4,5—4,6. К осажденному и несколько раз промытому при центрифугировании сгустку добавляют по 2 *мл* ацетона и 10% р-ра KOH и смесь нагревают до 50°. Через несколько минут жир всплывает на поверхность, а нижний прозрачный слой окрашивается в желтый цвет. Интенсивность окраски щел. слоя определяют колориметрически при УФ-облучении в темноте. Метод позволяет обнаружить добавление до 5% восстановленного молока. В. Новикова

65117. Изменение цвета нагреваемого и ненагреваемого молока. IV. Теоретические основы изменения отражательной способности обезжиренного молока. Бертон (Colour changes in heated and unheated milk. IV. The theoretical background to the reflectance changes in separated milk. Burton H.), J. Dairy Res., 1955, 22, № 2, 200—204 (англ.)

Обсуждается теория рассеивания света (РС) колл. р-рами, в частности обезжиренным молоком (ОМ). Определение отражательной способности (ОС) состоит в измерении кол-ва света, рассеиваемого ОМ. Ур-ние РС суспензиями однородных сферич. частиц с диаметром менее длины волны падающего света может быть без больших погрешностей применено для объяснения изменения ОС при нагревании ОМ. Эти изменения, состоящие в повышении или понижении ОС, зависят от увеличения или уменьшения величины колл. частиц, т. е. мицелл казеина или растворимого белка. Изменение ОС при нагревании молока выше 90°, сопровождающееся побурением и зависящее от длины световой волны, является более сложным процессом. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 17661. Н. Брио

65118. Влияние кислотности молока на выход и качество творога. Кнез (Vliv kyselosti mléka při sýření na výtěžnost a jakost měkkého tvarohu. Kněz Václav), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 9, 440—445 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В лабор. и полузаводских условиях изучено влияние кислотности молока перед добавлением сычужного фермента на выход и качество творога. К сепарированному и пастеризованному молоку, подогретому до 23°, добавляли 0,5—1% закваски. После 4—7 час. созревания при достижении кислотности молока 10—12° Сокслета — Хенкеля к нему добавляли сычужный фермент в порошке (4 *мл* 0,1%-ного р-ра на 1 *л* молока, активностью 1 : 50 000) или 1 *мл* жидкого фермента на 100 *л* молока. По достижении кислотности сыворотки 24° Сокслета — Хенкеля творог отделяли, давали ему стечь и отжимали до содержания 25% сухих в-в. В контрольных опытах после добавления к молоку закваски немедленно добавляли р-р сычужного фермента. При добавлении сычужного фермента к заквашенному молоку после достижения им кислотности 11° Сокслета — Хенкеля и уменьшении времени его воздействия на белки молока выход творога увеличивается; расход молока для произ-ва 1 *кг* творога снижается на 0,3—0,4 *л*. Е. Шнайдер

65119. Биуретовая реакция казеина. Шобер, Никлаус, Крист (Biuret-Reaktion von Caseinen. Schober Richard, Niclaus Willy, Christ Walter), Milchwissenschaft, 1955, **10**, № 7, 238—242 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Проведено сравнительное изучение методов определения казеина по сухому в-ву, по методу Кьельдаля и по биуретовой р-ции. Р-ры казеина готовили по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 39797). При определении казеина по биуретовой р-ции экстинкцию измеряли при 550 *мμ*. Результаты серии опытов на образцах казеина, полученных как из смешанного цельного и обезжиренного молока, так и из молока от индивидуальных сдатчиков, показали, что отклонения данных, полученных указанными методами, превышают допустимые ошибки. Причиной этого является гетерогенность образцов казеина. В-вами, мешающими биуретовой р-ции, являются молочный сахар, неорганич. соли, этилендиаминтетраацетат, а также амиды к-т и пептоны. Е. Жданова

65120. Приготовление быстросозревающих твердых сыров. Андерссон (Tillverking av snabbmognande hardostsorter. Anderson O. A.), Svenska mejeritidn., 1955, **47**, № 1, 11—13 (шведск.)

Рассмотрено значение технологич. режима произ-ва твердых и полутвердых сыров, даны некоторые рекомендации по улучшению производственного процесса на отдельных этапах. Для улучшения процесса свертывания и отделения сыворотки пастеризацию молока следует производить при 70—71° без отклонений в ту или другую сторону. Сочетать время приготовления закваски и готовности молока к свертыванию, не допуская ее перекисания; т-ра свертывания молока для тощих и мелких сыров (в том числе полутвердых) должна быть 31° и для остальных сыров 30°. Продол-

жительность перемешивания сычужной закваски в молоке увеличить с 1—2 мин. до 4—5 мин.

Л. Кондратьева

65121. Определение содержания сухих веществ в сыре с применением поваренной соли. Шмидт, Хертлинг (Über die Bestimmung der Trockenmasse in Käse unter Verwendung von Kochsalz. Schmidt, Härtling), Dtsch-Milchwirtsch., 1956, **3**, № 3, 58—59 (нем.)

Сообщение о работе Ораниенбургского н.-и. молочного ин-та (ГДР) по определению сухих в-в по методу Маллетского н.-и. молочного ин-та, с применением поваренной соли, вместо морского песка. Из различных сортов NaCl наиболее подходящими оказались соль для анализа и технически чистая соль. Определение упрощается тем, что перемешивание соли с сыром производится очень быстро. Для высушивания до постоянного веса требуется не больше времени, чем при употреблении морского песка. Точность определений удовлетворительная. Лабор. посуда значительно легче моется и дольше служит, чем при работе с морским песком. Поваренная соль дешевле морского песка.

М. Бенсон

65122. Новые среды для выявления маслянокислых бактерий в сыре. Гибшман М., Калинина Г., Молочн. пром-сть, 1957, № 2, 33—34

Лучшей питательной средой для обнаружения маслянокислых бактерий в натуральном и плавленом сыре, а также в молоке является комбинированная среда, в состав которой входит 40% мясопептонного бульона, 30% бульона из гидролизованного молока, приготовленного по методу Богданова, и 30% обезжиренного молока с кислотностью ⩽18—19°. В смесь добавляют 2,5% дрожжевого автолизата, 1% глюкозы и 0,1% растворимого крахмала; pH устанавливают 6,9—7,0. После разлива среды в пробирки перед стерилизацией вводят в каждую 1,5 *мл* охлажд. кипяченого парафина. Близкие результаты получены при использовании бульона из гидролизованного молока с 1% глюкозы. Эти среды позволяют обнаружить маслянокислые бактерии в большом числе случаев и в большем кол-ве в исследуемых образцах по сравнению с обычно применяемой средой — мясопептонным агаром с глюкозой.

А. Прогорович

65123. О плесенях, устойчивых к соединениям ртути. Джонсон (Mercury tolerant mildews present new dairy problem. Johnson Fred D.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1955, **34**, № 6, 33—35, 50 (англ.)

Приведено описание способов борьбы с ростом плесеней, относящихся к роду *Penicillium* и *Pullularia*, наблюдающимся в ряде случаев на стенах в молочных предприятиях, окрашенных красками, содержащими соединения ртути.

В. Богданов

65124. Оценка дезинфицирующего детергента, применяемого для мойки молочной посуды. Спек, Мерли, Лукас, Оранд (Evaluation of a detergent-sanitizer for use on producer milking utensils. Speck M. L., Murley W. R., Lucas H. L., Aurand L. W.), J. Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 3, 71—76 (англ.)

Испытано действие дезинфицирующего детергента (ДД), представляющего собой детергент в сочетании с четырехзамещ. аммониевым основанием (I). Исследования проведены в полевых условиях на 26 фермах, поставляющих молоко категории А. Установлено, что применение ДД для мойки и дезинфекции молочного оборудования, при сравнении с обычно применяющимся методом, имеет ряд преимуществ. Мойка и дезинфекция являются одной операцией; молочная посуда получается значительно чище; отложение молочного камня понижается, активность ДД не зависит от жесткости применяемой воды. В молоке, после применения ДД для мойки молочной посуды, не обнаружено I ни прямым определением, ни по изменению активности культур. Не обнаружено разницы между обычным и рекомендуемым методом мойки оборудования при определении термофильных бактерий в пастеризованном молоке и общего кол-ва — в сыром.

Н. Брио

65125. Влияние бактериальной флоры на созревание сырокопченой колбасы. Цанцукки, Делиндати (Sull'influenza della flora batterica nei processi di maturazione degl'insaccati. Zanzucchi Antonio, Delindati Gemma), Ind. conserve, 1957, **32**, № 1, 10—17 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В фарше сырокопченой колбасы обнаружено до 20 видов микроорганизмов. Кол-во микроорганизмов во время созревания зависит от т-ры, содержания влаги и соли в фарше. pH фарша с увеличением числа бактерий понижается до 15-го дня, после чего остается постоянным до 90-го дня созревания. Красная окраска фарша становится глубже в течение первых дней созревания и достигает максимума после 15 суток. Некоторые виды бактерий принимают участие в образовании аромата и вкуса путем ферментативного расщепления белков, жиров и углеводов.

А. Прогорович

65126. Определение степени свежести вареных колбас. Маврина, Гаврилова, Логинова, Сб. научн. работ студ. Моск. вет. акад., 1956, вып. 3, 84—87

Для оценки санитарного состояния вареных колбас рекомендуется следующий комплекс показателей: аминоаммиачный показатель (в *мг*%) свежей колбасы 40—80, подозрительной свежести 90—120, непригодной к употреблению 120—130; pH соответственно 5—6,8; 6,3—7,0; 7,1 и выше; коэф. титруемая кислотность — окисляемость до 0,4; 0,2—0,3, ниже 0,1; бактериоскопия (кол-во микробов в поле зрения) до 20; 20—30; 30 и более, а также определение NH_3 по Несслеру и цветная р-ция на микробные токсины. При оценке колбас в мало оснащенных лабораториях можно ограничиться бактериоскопией, цветной р-цией на токсины, определением pH и NH_3 по Несслеру.

А. Прогорович

65127. Изменение качества мяса в зависимости от скорости размораживания. Алмаши (Húsok minőségének változása a fagyasztott hús visszamelegítési sebességétől függően. Almási Elmér), Húsipar, 1956, **5**, № 7, 133—138 (венг.)

См. также РЖХим, 1957, 17726.

65128. Исследование процесса замораживания пельменей. Бесстрашнова Г. И., Дмитриева И. А., Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-т мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 4, 18—23

На основании полученных кривых замораживания оболочки и фарша пельменей, а также установленной зависимости угла отрыва пельменей во вращающемся барабане от диаметра барабана и его окружной скорости, разработан эскизный проект нового скороморозильного аппарата непрерывного действия, где обе ветви транспортера являются несущими. В основу системы теплоотвода положено интенсивное движение охлажд. воздуха. На ленте транспортера пельмени находятся 5 мин., при этом замораживается оболочка (тесто) до —4°. Отсюда они поступают в два последовательно расположенные вращающиеся (в противоположных направлениях) наклонные перфорированные барабаны, где в течение 30 мин. (по 15 мин. в каждом) полностью замораживаются (т-ра внутри —5°). Из второго барабана по транспортеру пельмени подаются на расфасовку.

В. Гурни

65129. **Усовершенствование техники и технологии транспортирования и замораживания рыбы. Мак-Каллум** (Handling and refrigeration of fish. MacCallum W. A.), Canad. Refrig. and Air Condit. J., 1956, **22**, № 6, 21—24 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 6733.

65130. **Линия для разделки тресковых. Печатин, В. А.** Рыб. х-во, 1956, № 3, 24—26

Краткое описание принципа работы машин для разделки тресковых на филе на промысловых судах: головоотсекающей машины «Баадер-412», филетировочной — «Баадер-99», шкуросъемной машины — «Баадер-46» и спец. приспособления для заточки ножей. Приведены рисунки машин и схема их расположения по филетировочной линии. В. Гурни

65131. **Посол сельди. Стефанссон** (Rannsóknir á saltsíld 1947—48. Stefánsson Unnsteinn), Aegir, 1955, **48**, № 2, 26—29, 32 (исл., рез. англ.)

Изучалось качество сельди в зависимости от кол-ва соли в рассоле и времени посола. Сельдь лучшего качества получается при кол-ве соли 17—19 *кг* на 110 *кг* сельди. Промывание сельди водой или разбавление рассола перед посолом приводит к получению продукта с прогорклым привкусом. Равновесие в содержании соли в рассоле и в мясе рыбы практически устанавливается через ~4 недели. Конц-ия соли не оказывает влияния на образование свободных жирных к-т в мясе рыбы или в жире, перешедшем из сельди в рассол. Перекисное число жира, перешедшего в рассол, растет с уменьшением конц-ии соли; содержание летучих аминов не превышает кол-в, обусловливающих порчу продукта. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 17758. С. Елманов

65132. **Стерилизация тресковой печени на траулерах в баллонах специальной конструкции. Швецов А. Ф.,** Рыбное х-во, 1955, № 10, 9—13

В целях заготовки на траулерах тресковой печени как полуфабриката для последующей обработки его на береговых консервных з-дах сконструирован спец. герметически закрываемый баллон для стерилизации печени с предварительным эксгаустированием. Для ускорения прогревания печени в центральной части баллона в центре последнего впаяна трубка, выведенная в боковую стенку верхней части цилиндра. Установлены ф-лы стерилизации печени для баллонов высотой 800 *мм*, диам. 100—110 *мм* без внутренней трубки и диам. 170 *мм* с внутренней трубкой (при т-ре автоклава 102°). Результаты органолептич. и хим. анализов консервов, приготовленных из печени-полуфабриката, вполне удовлетворительны. В. Гурни

65133. **Фотомикрографическое исследование рыбного паштета. Окада, Мигита** (カマボコの顕微鏡観察. 岡田稔, 右田正男), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **22**, № 4, 265—268 (японск.; рез. англ.)

Японский рыбный паштет «камобоко», имеющий желеобразную консистенцию, готовят измельчением мяса рыбы с солью до пастообразного состояния с последующей обработкой паром или варкой. Иногда для усиления прочности студня добавляют крахмал. При микроскопич. исследований 60 образцов паштета с высокой прочностью студня установлена у большинства пористая или сетчатая структура. Считают, что сетчатая структура, выходящая за пределы размерности колл. частиц и видимая под микроскопом, обусловливает эластичность консистенции. Не обнаружено различия микроскопич. структуры паштетов, изготовленных из разных видов рыбы и подвергнутых различной тепловой обработке. Основная масса крахмала, добавленного в сырье, найдена в студне в виде желатинизованных зерен, меньшая часть — в виде агрегатов амилозы. В. Гурни

65134. **Влияние температуры варки на выход рыбной кормовой муки и жира, получаемых прессовым методом. Кардашев А. В.,** Рыб. х-во, 1956, № 2, 83—86

Наибольший выход муки наблюдается при т-ре варки ~80° в течение 15 мин. В этих условиях коагулируют почти все растворимые белковые в-ва мяса рыбы. При повышении т-ры и удлинении продолжительности варки выход муки уменьшается, так как возрастает процесс перехода коллагена костей, чешуи, кожи и соединительной ткани в глютин и снижается содержание нерастворимых белковых в-в. Кроме того, размельченные варкой при 100° ткани рыбы продавливаются через отверстия зеера пресса и теряются с бульоном. Рекомендовано подавать сырье в варильник равномерно, варку производить при помощи паровой рубашки с миним. подачей острого пара и максим. отсосом образующихся в варильнике паров. В. Гурни

65135. **Борьба с «dun» на рыбозаводах. Вейси** (The control of dun in salt fish plants. Vaisey E. B.), Canad. Fisherman, 1955, **42**, № 3, 19 (англ.)

Среди других средств борьбы с указанной инфекцией применяют для оборудования масляные краски, содержащие ZnO. Эти краски сохраняют токсич. действие длительное время, а при потере токсичности облегчают нанесение других дезинфекционных в-в. М. Гольдберг

65136. **Применение полиэтиленовой пленки для упаковки соли. Накаяма** (食塩包装としてのポリエチレンフイルム. 中山秀夫), プラスチックス(一), Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 12, 6—14 (японск.)

65137. **Изучение консервантов для пищевых продуктов. Ч. 58. Фудзикава, Токуока, Нисимото, Миура** (飲食物防腐剤の研究. 第 58 報. 藤川福三郎, 徳岡曉正, 西本正治, 三浦一子), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 5, 600—602 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что хиноксалин, пиразинкарбоновая к-та, метилпиразинкарбоксилат, пиразинкарбоновый амид, пиразил-2,3-дикарбоновая к-та, диметилпиразин-2,3-дикарбоксилат, диамид пиразин-2,3-дикарбоновой к-ты, дигидразид пиразин-2,3-дикарбоновой к-ты, никотиновая к-та, метилникотинат, гидразид никотиновой к-ты, 2-хлор-6-метил-4-изоамилрезорцин, 2-хлор-6-метил-4-гексилрезорцин, 3,3′-дициклогексил-1,4,6,4′,6′-тетраоксидифенил и тригидразид агарициновой к-ты при введении в соевый соус в кол-ве < 0,01% не препятствуют развитию плесени. Часть 57 см. РЖХим, 1957, 62547. В. Данилевская

65138. **Консервированный имбирь. Браун** (Preserved ginger: production and trade. Brown E.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, **5**, № 2, 119—127 (англ.)

Основным экспортером имбиря является Китай, небольшое кол-во дает португальская колония Макао, в последние годы имбирь стали поставлять на международный рынок также Япония и о. Тайвань. Описаны способы консервирования имбиря для экспорта: 1) вымытые корневища кипятят с водой (1 час.), сливают воду, кипятят в сахарном р-ре (1 час) и в нем же упаковывают в бочки; 2) корневища кипятят с водой 2—3 часа, сливают воду, переносят в медные чаны, где кипятят в сахарном р-ре 2 часа, оставляют в нем стоять 7 дней, снова кипятят в сахарном р-ре и упаковывают в бочонки, банки или жестянки. При высушивании в обоих случаях получают разновидность имбиря, покрытого с поверхности слоем закристаллизовавшегося сахара; 3) имбирь смешивают с солью и хранят под небольшим грузом до выделения сока, после чего добавляют еще соли и уксуса и оставляют на 7 дней и упаковывают в бочки; 4) засоленный имбирь освобождают от соли настаиванием в холод-

ной воде и кипячением в горячей воде, после чего многократно кипятят в сахарном р-ре, постепенно повышая его конц-ию, и упаковывают в бочки, заливая сахарным сиропом, или сушат; 5) индийский имбирь (разновидность с твердым корневищем острого вкуса) обрабатывают в автоклаве (30 мин.), кипятят в сахарном р-ре 2 часа и выдерживают в нем 3 часа. После расфасовки в банки, заливают сиропом, стерилизуют и закупоривают. Продукт подвергают длительной выдержке, так как диффузия сахара в имбирь длится 3—4 месяца, созревание пряности — до 10 месяцев.

В. Гурни

65139. **О безвредности синтетических сладких веществ, используемых при производстве пищевых продуктов.**— (The safety of artificial sweeteners for use in foods.—), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, Aug., № 386, 10 pp. (англ.)

Сводные данные о работах по исследованию токсичности сахарина и цикламата, а также их Na- и Ca-солей. Результаты работ говорят о безвредности обоих препаратов и обосновывают употребление их не только при диабете или в диэте тучных, но и для замены сахарозы в некоторых булочных изделиях и прохладительных напитках. Средней дневной дозой сахарозы для человека считают 130 *г*, что по сладости эквивалентно 0,3 *г* сахарина или 4,3 *г* цикламата. Библ. 64 назв.

В. Гурни

65140. **Упаковка пищевых продуктов для экспорта. Пьеллар** (Conditionnement (emballage) des produits de l'agriculture de l'élevage, des forêts et des industries agricoles à l'exportation des territoires d'Outre Mer. Piellard M.), Études outre-mer, 1956, 39, déc., 367—378. Discuss. 378 (франц.)

Доклад о видах тары и упаковки для различных продуктов. Указаны основные условия, которым должна удовлетворять тара, и описаны некоторые ее виды, размеры и емкость, а также перечень продуктов, для которых применяются данные виды тары, согласно французскому законодательству: джутовые, хлопчатобумажные, крафтбумажные и полиэтиленовые мешки (для кофе, какао, арахиса, маиса, клещевины, сушеных овощей, плодов и т. п.), полотна для тюков, ящики деревянные и картонные, коробки из белой жести (для ванили), консервная жестяная тара (для ананасов ломтиками и ананасного сока), металлич. бочки и бидоны (для жиров и масел, эфирных масел и меда).

В. Грживо

65141. **Упаковка пищевых продуктов. Часть IV, V, VI. Пейн** (The packaging of foodstuffs. IV, V, VI. Paine F. A.), Food, 1955, **24**, № 291, 445—448; 1956, **25**, № 292, 14—16; № 293, 60—61, 63 (англ.)

Проведено сравнительное изучение эффективности различных упаковочных материалов. Рассмотрена эффективность применения коробок из вощеного картона в зависимости от кол-ва нанесенного на него воска (при уменьшении кол-ва воска с 27,4 до 16,7 *г/м²* проницаемость упаковки возрастает с 4,8 до 34 *г* водяных паров на 1 *м²* за 24 часа) и конструкции упаковки. Разработан метод вычисления величин, на основании которых может быть произведен выбор наиболее эффективной и экономичной упаковки для данного продукта. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 49326.

Г. Новоселова

65142. **Межэтажное транспортирование упакованных товаров. Мамби** (Interfloor handling of packaged goods. Mumby K.), Mech. Handling, 1957, **44**, № 4, 190—196 (англ.)

Описана система внутризаводского транспорта упакованных в картонки кондитерских товаров на ф-ке Owlerton фирмы Geo. Bassett & Co. Упакованные на втором этаже товары по конвейерам поступают к наклонным гравитационным спускам с прижимными резиновыми фартуками, по которым картонки спускаются в нижний этаж. Две работницы, стоящие у каждого спуска, укладывают картонки на поддоны и перевозят на тележках на роликовый мост, по которому они передаются в склад. С роликового моста поддоны забирают электропогрузчики и передают на хранение и отправку. Конвейеры снабжены контрольными автоматич. приборами, не пропускающими инородные тела, и сигнальными устройствами.

В. Стрельцов

65143 К. **Руководство по молочному делу. Димов, Николов** (Наръчник по млекарство. Димов Н., Николов Н. София, Земиздат, 1956, 376 стр., ил., 8—60 лв.) (болг.)

65144 Д. **Исследование процесса термической дезинсекции зерна пшеницы в потоке горячих газов. Джорогян Г. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

65145 П. **Продукт из соевых бобов. Круз** (Soy bean product. Kruse Norman F.) [Central Soya Co., Inc.]. Пат. США 2710258, 7.06.55

Обезжиренную соевую муку подвергают тепловой обработке, при которой ее клеточная структура разрушается, белок превращается в бесформенную массу, опалесцирующую при освещении пучком лучей под углом 45°. Поверхность массы белка значительно больше первоначальной поверхности клеток соевых бобов. Полученный продукт желтовато-коричневого цвета, содержит 7—15% водорастворимого белка и 6—11 γ/г тиамина.

Г. Фрид

65146 П. **Способ и устройство для уваривания сахарных растворов при производстве кондитерских изделий. Золлих** (Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Zuckerlösungen, vorzugsweise zu Bonbonmassen. Sollich Robert). Пат. ФРГ 950977, 18.10.56

Способ и аппаратура для непрерывного уваривания сахарных р-ров (напр., карамельного сиропа) отличаются в основном от обычных 2-ступенчатой системой — нагревание сиропа и испарение влаги в чашах. 1-е испарение в чаше происходит без разряжения с использованием отходящих паров для нагрева сиропа, подаваемого в аппарат. Из 1-й (верхней) чаши сироп самотеком и под влиянием разряжения проходит 2-ю нагревательную зону и попадает в вакуум-чашу для 2-го испарения. Способ является более совершенным, чем обычно применяемый одноступенчатый.

В. Реутов

65147 П. **Способ и аппарат для улучшения вкуса какао-продуктов. Виден** (Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen der in der Kakaobohne enthaltenen, nicht erwünschten geschmacksverschlechternden Stoffe. Widén Olof Edwin) [Svenska Chokladfabrica Aktiebolaget]. Пат. ФРГ 951254, 25.10.56

Для удаления из какао-массы некоторых летучих в-в, ухудшающих вкус продукта (главным образом летучих к-т), продувают через нагретую массу в вакуум-аппарате (при разряжении 600—700 *мм*) водяной пар при 70—80°. Аппарат для осуществления этого процесса в основном состоит из горизонтального вакуум-барабана, снабженного мешалкой и барботером для пропускания пара, получаемого в парогенераторе под некоторым разряжением, создаваемым в барабане.

В. Реутов

См. также: Общие вопросы: автоматизация на холодильниках 65347. Определение K, Ca, Na в растительных продуктах 63801. Мука: липиды пшеничной муки 63595, мука с высоким мальтозным числом 21836Бх. Плоды и овощи: остатки пестицидов на плодах и овощах 63966. Качество говядины 21835Бх. Вкусовые про-

дукты: состав цикория 63602. Сточные воды: сыроваренного произ-ва 64273; боен и молочных з-дов 64269; мясоконсервного з-да 64270.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

65148. **Способность гольевого порошка связывать соляную кислоту в растворах, содержащих хлористый натрий. Хертьес, Уй Хо Дзун** (The hydrochloric acid binding capacity of hide-powder in sodium chloride solutions. Heertjes P. M., Oei Hoo Djoen), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 11, 346—360 (англ.)

Фрайбергский гольевой порошок обрабатывали в термостате при 20° определенными объемами р-ров HCl и NaCl известной конц-ии до достижения равновесия. Набухший порошок отфильтровывали или центрифугировали и взвешивали. В фильтрате определяли содержание хлора и азота, общую кислотность и pH. Вычисления производили на основе теории Донана. Способность коллагена связывать протоны определяли как функцию активности H-ионов во внутренней и внешней жидких фазах. Кол-ва воды, связанного хлора и связанных ионов Na^+ не оказывают большого влияния на способность коллагена связывать протоны в пределах проведенных опытов. З. Лебедева

65149. **Изучение жирового дубления. IV. Качественный анализ кислоторастворимых 2,4-динитрофениламинокислот в гидролизате гольевого порошка, обработанного динитрофенолом. Хамада, Фудзинума, Курокава** (油なめしに關する研究. IV. ジニトロフエニール化皮粉の加水分解物中水溶性ジニトロフエニールアミノ酸の検索. 浜田寛, 藤沼一郎, 黒川常吉), 農業技術研究所報告(畜產), Hогё гидзюцу кэнкюсё хакоку (тикусан), Bull. Nat. Inst. Agric. Sci., 1955, № 11, 151—155 (японск.; рез. англ.)

Проводившиеся до сих пор работы по идентификации динитрофениламинокислот (I-аминокислот) в гидролизатах коллагена, отработанного динитрофенолом, не давали хороших результатов, потому что при анализе применяли только хроматографию на колонке или только хроматографию на бумаге. В настоящей работе гидролизат сначала пропускали через колонку с тальком, где было получено несколько фракций. Элюат каждой фракции разделяли методом хроматографии на бумаге, причем I-аминокислоты были легко выделены. Были определены ε-I-лизин, ε-I-оксилизин, O-I-тирозин и α-I-оргинин. Установлено также присутствие группы неидентифицированных соединений в очень малых кол-вах. Описанный метод может также применяться для колич. определения кислоторастворимых-I-аминокислот. И. Этингоф

65150. **Консервирование шкур и некоторых вспомогательных продуктов, применяемых в кожевенной промышленности. Чамис** (Conservarea pieilor şi a unor produse auxiliare folosite în tăbăcării. Coamis M.), Ind. usoara, 1956, **3**, № 11, 457—459 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассматриваются условия консервирования шкур хлористым натрием, фторсиликатами натрия, магния и цинка, влияние добавки к шкурам бактерицидных в-в, напр. карбоната натрия, нафталина, парахлорметакрезола; последний применяют также для консервирования вспомогательных материалов в следующих конц-иях; клея 0,1—0,2%, яичного белка 1 : 2000, крови рогатого скота 1 : 500, 10%-ного р-ра желатины (pH 6,8) 1 : 1000, клея (костяного, рыбьего и казеинового) 1 : 1000 — 1 : 500, растительного клея и крахмала 1 : 2000—1 : 4000, клея из декстрина и клейковины растений 1 : 200 — 1 : 300. Успешно могут применяться также бетанафтол, паранитрофенол и трихлорфенол; для консервирования аппретур — фенол. Г. Маркус

65151. **Ферментативное обезволашивание шкур. Халилович** (Enzimatsko skidanje vune. Halilović Admed), Koža i obuća, 1956, **5**, № 5, 169—174 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Приведено сравнение методов обезволашивания с применением ферментов и с применением извести и сульфидов. Описаны преимущества первого: колич. выход шерсти больше на 10%, качество шерсти полностью сохраняется, обработка проще и кожа полностью очищается от корней волос. З. Лебедева

65152. **Влияние обработки серой на свойства выдубленной кожи. Матвеева Л. В., Михайлов А. Н.,** Легкая пром-сть, 1957, № 5, 26—27

Исследован способ выработки кожи с применением серно-жировой подготовки голья. Серная подготовка голья незначительно упрочняет дерму, выдубленную солями хрома (8—11%), но снижает условный модуль упругости ее на 40% (при напряжении 0,5 *кГ/мм²*). Сера действует аналогично жирующим в-вам. Значительное упрочнение получается при сочетании обработки серой с жированием кожи непредельным окисляющимся жиром, что объясняется образованием в структуре дермы продуктов типа фактиса. Можно получить кожу с повышенным пределом прочности при растяжении, обрабатывая ее фактисом вместо серно-жировой обработки. О. Матвеева

65153. **Выработка перчаточных кож из сильно засушенной козлины. Адамайтис А. С.,** Легкая пром-сть, 1957, № 5, 45—46

Разработана методика выработки перчаточной кожи из индийской сильно засушенной козлины. Получаемые по этой методике перчаточные кожи имеют нежную лицевую поверхность, хорошую тягучесть и прочность на разрыв, по физ.-мех. показателям полностью отвечают нормам. О. Матвеева

65154. **Выработка белого шевро. Уманский А. А., Рыбчинский О. И., Дербаремдикер М. Л.,** Легкая пром-сть, 1957, № 4, 50

Разработана новая схема выработки белого шевро, в которой исключается обработка голья TiO_2 и ОП-10 после пикелевания и не требуется подбора шкур в партию по цвету шерсти. При этом увеличивают дозировку TiO_2 с 2 до 4% (от веса строганых кож) в процессе жирования и вводят обработку голья в барабане после мягчения некалем (1,5% некаля и 2% соли) с последующей промывкой проточной водой при 28—30° (вместо механич. чистки лицевой поверхности кожи). О. Матвеева

65155. **Производство кожи с морщинистым лицевым слоем. Зигльхубер** (Proizvodnja kože s naboranim licem. Siglhuber Pavle), Koža i obuća, 1956, **5**, № 6, 209—211 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Описана методика произ-ва указанной кожи из сырья с поврежденным лицевым слоем. Кожу с морщинистым лицевым слоем применяют как в обувной, так и галантерейной пром-сти. Выход этой кожи на 5—7% ниже, чем выход обыкновенных хромовых кож, но эта потеря компенсируется более низкой себестоимостью, рациональным использованием сырья и повышением сортности готовой продукции. З. Лебедева

65156. **Выработка жестких кож с применением хромо-сульфитцеллюлозных смесей и дубителя СПС. Овруцкий М. Ш., Брусиловский М. О., Ирлинский Д. Н., Фиш Б. И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 5, 25—26

Для сопоставления выхода кож по весу, толщине и площади 150 получепраков дубили хромо-сульфитцел-

люлозной смесью и дубителем СПС по методике, разработанной УкрНИКП. Соответствующие контрольные получепраки дубили 2-фазным хромарастительным методом. Готовые опытные кожи по органолептич. признакам имели удовлетворительное качество и по физ.-мех. и хим. испытаниям соответствовали требованиям ГОСТ к жестким кожам для обуви ниточного метода крепления. Выход по весу и толщине у опытных получепраков был больше, а намокаемость (за 2 часа) меньше, чем у контрольных. О. Матвеева

65157. **Влияние химической и физической природы кожевенных волокон на крашение кожи. Стаббингс** (The chemical and physical nature of leather fibers in relation to dyeing. Stubbings Robert), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 10, 514—519 (англ.)

Полярные группы боковых цепей коллагена обусловливают способность кожевенных волокон связывать красители. Их наличие и величина их заряда являются решающими факторами крашения. Большое значение имеет pH среды: кислотные красители лучше всего связываются при pH 2,0—3,0, основные при pH 6,0—7,0 и выше, прямые — в зависимости от природы красителя при различных pH. Кожи хромового дубления хорошо связывают кислотные красители в кол-ве, пропорциональном кол-ву связанных солей хрома. Кожи растительного дубления лучше всего окрашиваются основными красителями, а также некоторыми прямыми и кислотными красителями при определенных условиях. Физич. природа кожевенных волокон, глубина пор, характер лицевого слоя также влияют на процесс крашения. З. Лебедева

65158. **Красители, применяемые в крашении кожи. Касноча** (Dyes used in leather coloring. Casnocha Joseph A.), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 40—43 (франц.)

Обзор. О. С.

65159. **Воспроизведение заданного оттенка при крашении. Гири** (Reproduction of shade in production dyeing. Geary John V.), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 38—40 (англ.)

Ряд факторов при крашении кожи не поддается регулированию (различия в шкурах, обусловленные условиями выращивания и питания животных, климата и т. п.). Однако есть много контролируемых факторов, которые помогают снижать отличие от заданного оттенка до минимума. При подборе красителей следует учитывать характер протравы при дублении, желаемую интенсивность окраски, величину pH, тип жирующих в-в, назначение кожи. Важным фактором является скорость растворения применяемых красителей. Применение жесткой воды может снижать скорость растворения красителей. В случае применения смеси красителей неполное их растворение может привести к изменению оттенка. При крашении металлсодержащими красителями недопустимо применение комплексноактивных в-в для смягчения воды. О. Славина

65160. **Подбор цвета по заданному образцу. Лич** (Approach to color matching. Leach R. H.), Leather Manufact., 1956, **73**, № 3, 34—35, 37—38 (франц.)

Приведены практич. указания по получению желаемого оттенка при крашении кожи смесями красителей. О. Славина

65161. **О жировании и отделке велюра из свиного сырья. Херфельд, Штатер, Мозер, Хертевиг** (Über die zweckmäßigste Fettung und mechanische Zurichtung von Schweinsvelourleder. (Untersuchungen zur Herstellung von Schweinsleder V.). Herfeld H., Stather F., Moser H., Härtewig K.), Gesamm. Abhandl. Dtsch. Lederinst. Freiberg/Sa., 1956, № 13, 3—36 (нем.)

Изучалось влияние различных жирующих средств (Coripol 333, Avirol RN, Avirol RV, Monopolbrillantöl Grassimol NC) на процессы жирования и отделки велюра из свиного сырья, на выход готовой продукции и ее свойства. Рекомендуются низкосульфированные продукты в комбинации с высокосульфированными. Изучено также влияние механич. операций и увлажнения на свойства велюра. Приведена оптимальная методика произ-ва велюра из свиного сырья. Вторичное пушение не допускается. Описаны требования, предъявляемые к велюру хорошего качества. З. Лебедева

65162. **Повышение водостойкости свиной юфти. Зурабян К. М., Метелкин А. И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 4, 25—26

Для повышения водостойкости свиной юфти предложено импрегнировать ее водн. дисперсией полиметилакрилата (акриловая эмульсия А) в кол-ве 25—30% от веса отжатых кож. Такое импрегнирование резко снижает водопроницаемость кожи; кожи получаются более плотные с хорошо наполненными полами. При этом гигиенич. свойства юфти (паропроницаемость) сохраняются. О. Матвеева

65163. **Пигменты и материалы для отделки кожи. Пено** (Pigments et produits de finissage. Penaud P.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, **18**, № 9, 203—210 (франц.)

Приведена хим. и физ. характеристика неорганич. и органич. пигментов и требования, предъявляемые к последним для получения красивых расцветок и хорошей укрывистости. Описаны свойства технич. казеина, условия получения из него хорошей пленки, роль и значение пластификаторов и вспомогательных материалов. Хорошим пластич. материалом, дающим пленки с разнообразными свойствами, являются полимеры метилакрилата различной степени полимеризации. Наряду с акриловыми полимерами, применение которых ограничивается высокой ценой и некоторыми свойствами, применяют сополимеры эфиров акриловой к-ты, хлорацетата, винилацетата, стирола, бутадиена, изопрена и др. Применяют также комбинации казеина со смолами. В этом случае используются положительные свойства казеина и снижается себестоимость покрытия. Для улучшения адгезии пленки из смол с жирной кожей в нее прибавляют меламиноформальдегидную смолу, улучшающую блеск и внешний вид. М. Люксембург

65164. **Ускоренное определение содержания азота в образцах кожевенного сырья и кожи. Городецкая Р. В., Кирьянова А. М., Янковская М. В.,** Легкая пром-сть, 1957, № 4, 41—42

Для определения гольевого в-ва в сырье и готовой коже, вместо отгонки NH_3 по Кьельдалю, предложен модифицированный диффузионный метод Конвея. Для ускорения процесса диффузии в метод введено изменение, заключающееся в нагревании прибора Конвея в сушильном шкафу при 80—90° в течение 30 мин. с последующим охлаждением 30 мин. Длительность определения сокращается вдвое по сравнению с методом Кьельдаля; ошибка не превышает ± 2%. О. М.

65165. **Физические и химические характеристики некоторых кож, производимых в Индии. I. Химические показатели кож. Дас, Наюдамма. II. Подошвенные кожи. Дас, Рао, Наюдамма** (Physical and chemical characteristics of some Indian leathers. I. Chemical standards for E. I. leathers. Das B. M., Nayudamma Y. II. Indian Sole leather. Das B. M., Rao J. Budaga, Nayudamma Y.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, **2**, 324—328, 389—396 (англ.)

I. Приведены данные анализа 15 образцов кож из шкур мелкого рогатого скота. Предложены технич. требования для этих кож.

II. Приведены данные по подошвенным кожам из шкуры индийского буйвола сыпочного дубления в сопоставлении с английской подошвенной кожей из бычьей шкуры. Английская кожа характеризуется более высокими степенью продуба, пределом прочности при растяжении, уд. весом и содержанием водорастворимых в-в, более низким водопоглощением; однако она обладает меньшей прочностью к истиранию.

Э. Тукачинская

65166. **Проект официального метода определения цветовых различий. Мадд** (Proposed official method for the determination of colour tolerances. Mudd J. S.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 6, 191—194 (англ.)

Цветовые различия определяют путем сопоставления цветовых координат контролируемого и стандартного образцов с помощью «толерантного эллипса», нанесенного на увеличенный участок цветовой диаграммы. Цветовые характеристики контролируемого образца определяют с помощью фотоэлектрич. колориметра для отраженного света Хилгера, модель J. 20.

Л. Беленький

65167. **Изменение свойств кожевой ткани шкурок кролика пресносухой консервировки в процессе хранения. Пчелина Л. П.,** Науч.-исслед. тр. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 82—93

Выявлены некоторые закономерности в изменении физ.-хим. свойств и структуры кожевой ткани кроличьих шкурок при хранении в различных складских условиях, а также в результате облучения на федометре. Гистологич. анализ после хранения показал уплотнение кожевой ткани и перемену ориентации волосяных сумок. Изменяются оптич. свойства коллагена, возрастает устойчивость к загниванию и крепость залегания волоса в дерме, снижаются способность шкурки к обводнению и мягкость кожевой ткани. Стойкость коллагена к выплавлению желатины и перевариванию пепсином возрастает в процессе хранения. При искусств. старении (облучение УФ-лучами на федометре) свойства изменяются более резко.

Р. Колчина

65168. **Обезжиривание кожевой ткани шубной овчины. Филимонова В. С., Налимова А. И.,** Научно-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 17—25

Изучались эмульсионные способы обезжиривания кожевой ткани шубной овчины с применением новых, более эффективных моющих в-в и р-рителей. При обезжиривании овчин водн. р-рами моющих в-в удаляются жировые в-ва, находящиеся на поверхности кожевой ткани. Предварительная обработка не оказывает заметного влияния на последующее удаление жира эмульсионным способом. При обезжиривании влажных овчин р-рителями степень удаления жира зависит от влажности кожевой ткани (оптимальная влажность до 35%). Удовлетворительные результаты получены при обезжиривании влажных овчин после дубления и готовых овчин (в сухом виде) водн. р-рами ОП-10 с добавлением скипидара или уайт-спирита в аппарате Ваккер при т-ре не ниже 55°. Этот способ обезжиривания является более рациональным, так как не требует установки сложных устройств, спец. помещений и более экономичен.

Р. Колчина

65169. **Конвейеризация отмочно-дубильных операций при переработке шкурок кролика. Пасвольская Д. С.,** Научн.-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 55—67

В сырейно-красильном произ-ве при конвейеризации возникают затруднения, заключающиеся в частом чередовании физ.-хим. и механич. обработок, резко отличающихся друг от друга по ритмам. Были поставлены и разрешены следующие задачи: ликвидация петлеобразных и возвратных движений партии полуфабриката и создание поточности, механизация процессов загрузки и выгрузки полуфабриката из баркасов, связывание машинно-ручных операций транспортерами, механизация подачи полуфабриката к транспортерам до и после обработки. Предлагаемая схема конвейеризации увеличивает производительность труда на 25,5%, сокращает длительность производственного цикла на 1,27 дня, кол-во рабочих уменьшается на 7,5%, незавершенное произ-во уменьшается на 18,5%.

Р. Колчина

65170. **Взаимодействие формальдегида с белками меховой шкуры. Рохваргер О. Д.,** Научн.-иссл. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 106—177

Кожевая ткань и волос при обработке меха по-разному взаимодействуют с формальдегидом (I). Волос при всех условиях поглощает из ванны больше **I**, чем кожевая ткань, но связывает меньше **I**. В присутствии волоса с кожевой тканью связывается меньше **I**, но т-ра сваривания кожевой ткани при дублении в присутствии волоса и без него практически одинакова. I взаимодействует с белками при всех значениях рН. Дубящее действие, характеризуемое повышением т-ры сваривания кожевой ткани, проявляется в области рН 7—10. При исследованных условиях получена максим. т-ра сваривания 91°, но предела насыщения белков I при этом достигнуть не удалось. Предполагается существование двух типов связи I с белками: 1) с образованием поперечных мостиков, дающих «сшивание» структуры и высокую т-ру сваривания (присоединение мономера I); 2) без образования мостиков (присоединение полимеров I).

Р. Колчина

65171. **Интенсификация процесса дубления меховых шкур. Пурим Я. А., Соколова М. В.,** Научно-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 3—17

Изучены процессы дубления меховой овчины и шкур кролика. Интенсификация процесса дубления может быть достигнута за счет применения пикелевания уксусной к-той или ацетатом натрия. В случае пикелевания серной к-той целесообразно для нейтр-ции применять вместо гипосульфита бикарбонат натрия. При применении бикарбоната продолжительность дубления сокращается на 2 часа. Интенсификация дубления может быть достигнута также повышением основности дубящих солей хрома до 40%, повышением т-ры дубления до 35°, добавлением в начале дубления уротропина и снижением жидкостного коэф. Исключение солей Al при обработке шкур кролика уменьшает кол-во шкур с закатанным волосяным покровом.

Р. Колчина

65172. **Крашение шкурок белого песца. Бармина К. А.,** Научно-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 43—55

Разработана технология крашения шкурок белого песца под натурально-голубого с применением оксидационных красителей. Проверены ранее разработанные методики крашения в серый цвет. Окраска волосяного покрова песца в серый цвет сопровождается появлением зеленоватых и синеватых оттенков, что зависит от условий проведения процессов протравления и крашения, от состава красителей и значения рН процесса крашения. С понижением рН хромпиковой протравной ванны возрастает поглощение хромпика. При поглощении хромпика свыше 20% серая окраска переходит в коричневатую. Поэтому добавление к-т в протравную ванну нецелесообразно. Чистые серо-голубые тона можно получить при крашении в щел. среде. Рекомендованы красители: черный для меха Д, коричневый для меха А, серый для меха Д, пирокатехин, желтый для меха А. Оптимальное значение рН 9,6—8,5.

Р. Колчина

65173. Изменение свойств кожевой ткани и густоты волосяного покрова овчин в процессах правки сырейно-красильного и скорняжного производств. Френкель Е. Б., Барыкин А. М., Шмелева Т. А., Хмельницкая Е. Г., Белякова В. И., Научно-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 26—43

Исследовалось влияние правки в сырейно-красильном и скорняжном произ-вах на выход площади, механич. свойства кожевой ткани, густоту волосяного покрова и использование площади. Правка овчин в сырейно-красильном произ-ве после крашения повышает выход площади в среднем на 10,7%, снижает густоту волосяного покрова в среднем на 9% (меньше в хребтовой части и больше на боках и на полях). Скорняжная правка способствует дальнейшему увеличению выхода площади и дальнейшему снижению густоты волосяного покрова. Правка овчин в сырейно-красильном и скорняжном произ-вах, повышая использование площади овчин, не снижает сортности изделий и поэтому целесообразна. Р. Колчина

65174. Методика определения цистина в волосе меховых шкур. Чарухина З. Н., Научно-исслед. тр. Н.-и. ин-т меховой пром-сти, 1956, сб. 7, 93—99

Разработан быстрый и точный полярографич. метод определения цистина в кислых гидролизатах волоса меха при помощи визуального полярографа. Гидролизат перед полярографированием нейтрализуется бурой. Диффузионную кривую начинают снимать при —0,2 *в*. После полярографирования испытуемого р-ра к нему добавляют точно 1 *мл* стандартного р-ра и снова полярографируют. Данный метод рекомендуется для контроля поврежденности волоса в сырье в процессах отбеливания, а также для характеристики структуры волоса на различных стадиях выделки и крашения. Полярографич. метод сокращает время анализа на 3—4 часа по сравнению с колориметрич. методом и дает возможность определения конц-ии в широком диапазоне. Р. Колчина

65175. Труды Второго международного коллоквиума в Остроковице (Чехословакия) по вопросу о синтетических дубителях. Думитреску (Lucrările celui de- al doilea colocviu internaţional ţinut la Otrokovice (C. S. R.) în problema tananţilor sintetici. Dumitrescu I.), Ind. uşoară, 1957, 4, № 1, 3—10 (рум.)

65176 П. Способ получения голья, хорошо подготовленного для дубления. Гримм (Verfahren zur Herstellung gerbfertiger Blößen. Grimm Otto) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941811, 19.04.56

Доп. к пат. ФРГ 927464 (см. РЖХим, 1957, 59677) состоит в том, что процесс мягчения проводят в присутствии водорастворимой липазы из плесени. Мягчение происходит при pH 3—5 и голье может быть в достаточной степени разрыхлено без опасности повреждения лицевого слоя. Действие ферментов усиливается добавлением оксикислот, напр. молочной к-ты. Добавка соединений, содержащих гидроксильные группы, напр. глюкозы, усиливает действие протеаз, полученных из бактерий. Аналогично действуют и безводн. фосфаты. Пример. Пропикелеванное голье овчины вращают в барабане с 200% (от веса голья) воды и 12% NaCl и добавляют 1% протеазы из бактерий, 0,5% $(NH_4)_2SO_4$, 0,25% триполифосфата натрия, 1% водорастворимой липазы из *Aspergillus flavus* и 0,5% молочной к-ты. Добавлением р-ра аммиака доводят pH до 4,5—5,0. З. Лебедева

65177 П. Метод формирования деталей верха обуви из шкуры (Process of forming hollow leather articles such as shoe uppers from skins) [Secktan, Inc.]. Англ. пат. 726777, 23.03.55

Края заготовки из золенного, обезволошенного и мягченного или пикелеванного, но недубленного голья зажимают в спец. пустотелой пористой форме, а свободную поверхность голья подвергают давлению, которое создается отсасыванием или непосредственно жидкостью. В качестве жидкости для передачи давления можно использовать обезвоживающие в-ва, напр. ацетон или спирт. После обработки спиртом или ацетоном можно в любом порядке аналогичным образом пропускать дубящие, жирующие или красящие р-ры. Поверхность формы может быть такой, чтобы на лицевой стороне кожи получался орнамент или другие знаки. Заготовка может быть растянута в любом направлении для ориентации волокон. Во время формирования верха на носочную часть заготовки наносят состав для получения в обуви жесткого носка. Вместо спирта и ацетона можно применять любой смешивающийся с водой р-ритель. Для дубления применяют хромовые, растительные, альдегидные, алюминиевые, титановые и циркониевые дубители. И. Этингоф

65178 П. Способ устранения отдушистости лицевого слоя и раздваивания кожи. Кунце, Микелей, Кёллинг (Verfahren zur Beseitigung der Losnarbigkeit und Doppelhäutigkeit von Leder. Kunze Wilhelm, Miekeley Arthur, Kölling Georg) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 949591, 20.09.56

Кожи обрабатывают водн. эмульсиями полимера, получаемого смешением 70—85 вес. ч. *асимм*-дихлорэтилена и 30—15 вес. ч. бутилового эфира акриловой к-ты при добавлении в качестве эмульгатора натриевой соли парафинсульфоновой к-ты и в присутствии смеси формальдегидсульфоксилата натрия и H_2O_2 в качестве окислительно-восстановительной системы. Получаемая эмульсия имеет высокую степень дисперсности. Пример. Смесь (в вес. ч.): *асимм*-дихлорэтилена 80, бутилового эфира акриловой к-ты 20, воды 200, натриевой соли парафинсульфоновой к-ты 4, формальдегидсульфоксилата натрия 2, H_2O_2 2 размешивают в эмалированном котле при 10—20° и нормальном давлении в атмосфере азота. Через 3 часа полимеризация заканчивается. Полученную эмульсию доводят до pH 4,5 и разбавляют водой в отношении 1 : 3. Кожу для верха обуви или другую тонкую кожу, выдубленную растительными таннидами, синтанами или солями хрома, до или после отделочных операций в высушенном состоянии намазывают или пропитывают этой эмульсией с лицевой или с бахтармяной стороны или с обеих сторон. После высушивания при 30—40° получают стойкую полную кожу с плотным лицевым слоем, которая легко шлифуется и хорошо разглаживается. Для повышения мягкости к водн. эмульсии могут быть добавлены эмульгирующиеся жировые в-ва. З. Лебедева

65179 П. Способ жирования кож при сушке в наклеенном состоянии. Шварц, Вульф, Хруссонг (Verfahren zum Fetten von Leder beim Klebetrocknungsverfahren. Schwarz Rudolf, Wulf Hans, Hussong Maximilian) [Zschimmer & Schwarz vormals Chemnitz]. Пат. ФРГ 944630, 29.11.56

Для получения прочной лицевой поверхности, удовлетворительного проникновения жира внутрь кожи и предупреждения значительного впитывания клея при сушке кож в наклеенном состоянии предлагается проводить жирование их в две фазы. После нейтр-ции и крашения кожи жируют эмульсией, предназначенной для прожировки внутренних слоев кожи, а после полного выбирания этой эмульсии кожей в ту же ванну вводят вторую эмульсию для промывки поверхностных слоев кожи. Первая эмульсия состоит из животных, растительных или синтетич. жиров и может также содержать некоторое кол-во минер. масел. Водо-

растворимость этих жиров достигается их сульфированием или сульфитированием или применением неионогенных эмульгаторов, напр., продуктов конденсации окиси этилена. Вторая эмульсия состоит из животных или минер. масел и эмульгаторов, образующих неустойчивые эмульсии, которые не проникают глубоко в кожу. В качестве эмульгаторов применяют щел. или аммонийные мыла или соли органич. оснований, напр. триэтаноламина. Кожи, жированные этим способом и высушенные в наклонном состоянии, мягки, имеют гладкую лицевую поверхность. Они не требуют механич. обработки для повышения их мягкости. Пример: 100 *кг* хромовой яловки (строганый вес) после крашения жируют в барабане 1,8—2,2% (считая на 100%-ное содержание жира) сульфированного копытного масла и 150% воды при 55° в течение 23—30 мин. Затем через полую ось вводят 1—1,5% (на 100%-ный жир) смеси равных частей копытного масла и натриевого олеинового мыла. Жирование продолжается 40 мин. После провялки кожи наклеивают на плиты и сушат при 50° и относительной влажности 40—70%. И. Этингоф

65180 П. Материал для восстановления внешнего вида замшевой кожи и изделий из нее. Гатти (Produit pour la rénovation superficielle de la peau de chamois et d'articles réalisés en une telle peau. Gatti Maria Isaura). Франц. пат. 1112089, 8.03.56

Препарат состоит из тончайшего порошка минер. пигмента, связующего и относительно небольшого кол-ва увлажнителя. Препарат готовят растиранием пигмента и его смешиванием со связующим, напр. гипсом для светлых тонов и сажей — для темных. При перемешивании в эту смесь вводят воду в кол-ве, достаточном для образования пасты. Пасту помещают в формы для сушки и отверждения при т-ре ~ 20°. Обычно препарату придают форму таблеток. Таблеткой натирают кожу. Образовавшиеся на поверхности частицы препарата равномерно втирают в кожу с помощью стальной щетки, а затем поверхность кожи окончательно отделывают мягкой волосяной щеткой. Пример: растирают в мельчайший порошок 60 ч. минер. синего пигмента и 10 ч. минер. черного пигмента. Тщательно смешивают при растирании 60 ч. смеси пигментов с 10 ч. сажи. Добавляют воды для образования пасты. Пасту помещают в формы для сушки и отверждения. Полученные таблетки пригодны для освежения замши, окрашенной в голубой цвет. Для чистки замши светлых тонов при получении таблеток можно вводить в композицию 25—50% гипса. И. Этингоф

65181 П. Способ изготовления дубильных веществ. Альбинская, Оконь, Урбанский (Sposob wytwarzania substancji garbujących. Albińska Krystyna, Okoń Kazimierz, Urbański Tadeusz) [Instytut Barwników i Półproduktów]. Польск. пат. 37685, 30.07.55

Для получения растворимого, смолообразного продукта одновременно конденсируют смесь фенола, *п*-фенолсульфоновой к-ты, диоксидифенилсульфона, Na-соли 2-окси-3,6-нафтилдисульфоновой к-ты (R-соли) и CH_2O в щел. среде. Для конденсации применяют изомеры диоксидифенилсульфонов или диоксидитолилсульфонов, одни или в смеси. Продукт конденсации подкисляют неорганич. к-той и высаливают из р-ра неорганич. солями, образующимися при нейтр-ции и специально вводимыми для этой цели. М. Люксембург

65182 П. Способ дубления белков и дубящие растворы. Коварский (Methods for hardening proteins and hardening solution. Kowarsky Isadore), Пат. США 2722484, 1.11.55

Водн. р-р с pH > 8,5, содержащий белок, сульфит, летучую щелочь и окислитель (неорганич. соль 6-валентного Cr, способную восстанавливаться до Cr^{+3}) обрабатывают таким образом, что щел. агент улетучивается. При этом происходит дубление белка. А. Жданов

См. также: Природные дубильные в-ва 63511. Искусств. кожа 64706. Сточные воды кожевенной пром-сти 64275.

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

65183. Стабилизация грунтовых оснований хлористым кальцием. Клеммер (Calcium chloride stabilization as related to soils beases. Clemmer H. F.), Public Works, 1956, 87, № 6, 87—90 (англ.)

Для стабилизации грунтового основания дорог применяют $CaCl_2$ (I), поддерживающий оптимальное содержание влаги в грунтовой смеси, благодаря чему возможно создавать большую плотность и стабильность грунта при меньшем расходе вяжущего материала. Добавление I в смесь производится в спец. установках или непосредственно на месте строительства. В 1-м случае расход I 4,53 *кг/т*, во 2-м — 0,107 *кг/м² см* толщины. В случае, если дорога должна использоваться некоторое время без битуминозного покрытия, добавку I увеличивают до 0,32 *кг/м² см*. Отмечается, что для создания грунтового основания хорошего качества наиболее важным является период подсыхания, во время которого происходит консолидация грунтовой смеси. Л. Михайловский

65184. Водные коллоидно-графитовые препараты на основе вибрационного измельчения. Фейгин Л. А., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 2, 210—212

Водные коллоидно-графитовые препараты получают, производя сначала сухой помол графита в вибромельнице с гуммированным корпусом и стальными шарами диам. 8—12 *мм*, заполняющими 80% объема корпуса; после 10—20 час. помола получают порошок графита со средним размером частиц 0,05—0,01 μ, уд. поверхностью 600 *м²/г* и содержанием 0,4—0,8% Fe (от веса графита); при этом, однако, происходит сильная агрегация частиц графита. Затем производят мокрый помол измельченного графита в вибромельнице с гуммированным корпусом и керамиковыми шарами с высоким содержанием Al_2O_3 (уралит) при амплитуде колебаний корпуса 0,8—1 *мм*; для стабилизации первичных частиц и предупреждения их агрегации необходимо добавление поверхностноактивных в-в — 20÷30% (по отношению к графиту) сульфитного щелока или 15÷20% диспергатора НФ (лейканола). Получены стабильные препараты с 95—100% частиц размером < 2μ и содержанием примесей до десятых долей процента. Г. Рабинович

65185 П. Способ покрытия карбидом кремния предметов, содержащих углерод. Монтгомери, Шимашек (Verfahren zum Verkleiden kohlenstoffhaltiger Gegenstände mit Siliciumkarbid. Montgomery Harold R., Szymaszek Jan Walter) [Deutsche Norton-Ges. m. b. H.] Пат. ФРГ 923655, 17.02.55

Предмет, содержащий C, в графитовом сосуде обрабатывают парами SiO_2 при т-ре, лежащей между т-рой кипения SiO_2 и т-рой разложения SiC; покрываемый предмет и SiO_2 (из которой получают пар) вносят в

реакционный сосуд раздельно; для предотвращения непосредственного попадания на обрабатываемый предмет потока паров SiO_2, между ним и сосудом, в котором находится SiO_2, устанавливается спец. отражающая ширма. П. Андреев

65186 П. **Способ получения стабильных концентрированных дисперсных систем с малорастворимыми или нерастворимыми веществами. Гамзуков** (Procédé d'obtention de dispersions concentrées stables d'additifs peu solubles ou insolubles. Gamzukoff) [Esso Standard (Soc. An. française)]. Франц. пат. 1109179, 23.01.56

Устойчивые дисперсии в-в, малорастворимых или нерастворимых в жидкостях (в том числе в нефтепродуктах), получают при таких условиях, когда дисперсионная среда является жидкой, после чего систему переводят в гель либо путем охлаждения до комнатной т-ры, либо путем введения спец. гелефикаторов. Таким образом удается получить, напр. гель силиконового антивспенивателя (20%) в вазелине, служащий для подавления пенообразования. З. Хаимский

65187 П. **Способ получения искусственных минералов. Хиросэ, Фукусаки, Номура** (人工鑛物の製造方法. 廣瀬三夫, 福崎忠夫, 野村豐) [株式會社信光會, Кабусики кайся санкося]. Японск. пат. 8035, 7.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 8102 (англ.)]

Белый сапфир разрезают на кусочки 3 × 3 × 20 *мм* (20 *мм* вдоль оси кристалла), помещают на термостойкую подставку и нагревают кислородно-водородным пламенем до начала плавления торцов, затем посыпают порошком Al_2O_3 и получают бруски диам. 5 *мм*, длиной 110 *мм*. Г. Рабинович

65188 П. **Способ получения пористых веществ с высокой газопроницаемостью. Суда, Сакаи, Ямамото** (通氣性大なる多孔性物質の制造法. 須田一男, 酒井正美, 山本貞夫), [積水化學工業株式會社, Сэкисуй кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7041, 27.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 5, 3802 (англ.)]

$(NH_4)SO_4$ (600 *г*) с размером частиц < 0,105 *мм* смешали с 25 *г* 1%-ного студня агар-агара, 25 *г* сополимера $CH_2{=}CHCl$ и $CH_2{=}CHOOCH_3$ (95 : 5), 1,5 *г* Ва-стеарата, 28 *г* диоктилфталата и 60 *мл* ксилола. Смесь расплавили, нагревали при 130—200°, промыли водой для удаления водорастворимых в-в и получили пористый продукт. Г. Рабинович

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

65189. **Электрохимические основы коррозии. Брене** (Bases électrochimiques de la corrosion. Brenet J.), Corros. et anticorros., 1956, 4, № 9-10, 317—329 (франц.)

Дается кинетич. вывод равновесного электродного потенциала; рассмотрено стационарное состояние активного металлич. электрода, корродирующего в кислом р-ре с прямым выделением H_2; показано применение диаграмм потенциал — pH для определения границ пассивного и активного процессов коррозии металлов. А. Шаталов

65190. **Электрохимические исследования влияния прокатной и литейной скалины на коррозию стали и на процесс травления. Вевер, Энгелль** (Elektrochemische Untersuchungen über den Einfluß des Walz- und Glühzunders von Stahl auf die Korrosion und über den Beizvorgang. Wever Franz, Engell Hans Jürgen), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 7, 475—486 (нем.)

Результаты исследований по изучению влияния окалины, образующейся на поверхности стали в процессе горячей прокатки и термич. обработки, на коррозию стали; описание способа удаления окалины с помощью электрохим. травления. Механизм работы местных элементов при травлении различных сортов стали и термодинамич. устойчивость окислов стали в водн. р-рах. Кривые потенциал — плотность тока для окислов стали в р-рах к-т, влияние растворенного кислорода и значения pH и др. Дана колич. характеристика потерь металла при травлении. Я. Лапин

65191. **О коррозии железа в серной кислоте в водородной и кислородной атмосфере в присутствии некоторых добавок. Анощенко И. П.**, Научн. тр. Новочеркас. политехн. ин-т, 1956, 27 (41), 191—199

Методом измерения поляризационных кривых в атмосфере H_2 и O_2 исследовалось влияние KBr (I), сульфата тетрабутиламмония (II), желатины (III), валериановой (IV) и сульфасалициловой (V) к-т на катодные р-ции выделения H_2 и ионизации O_2 и на анодное растворение Fe на вращающемся Fe-дисковом электроде в 1 н. H_2SO_4. Добавки применяли как раздельно, так и в смеси друг с другом. Конц-ии добавок составляли: I 0,01 н.; III 0,01%; II, IV и V 0,003 *M*. Установлено, что I и II в H_2 мало влияют на катодные и заметно — на анодные процессы, причем совместно I и II в H_2 действуют сильнее, чем раздельно. В O_2 I и II заметно тормозят ионизацию O_2; I сильно влияет на растворение Fe; добавка II к I почти не изменяет эффекта в анодной области по сравнению с I. Как в H_2, так и в O_2 III усиливает действие I на оба процесса. Г. Флорианович

65192. **Обработка данных по глубине коррозионных язв при помощи теории экстремальных значений и ее применение к результатам измерений, производимых при обследовании труб в нефтяных скважинах. Элдредж** (Analysis of corrosion pitting by extreme-value statistics and its application to oil well tubing caliper surveys. Eldredge G. G.), Corrosion, 1957, 13, № 1, 67—76 (англ.)

Показано, как при помощи теории экстремальных значений (ЭЗ) можно обработать данные по глубине коррозионных язв (КЯ) на трубах в нефтяных скважинах для определения максим. глубины поражения на всем обследованном объекте. Рассматриваются три типа распределения ЭЗ глубин КЯ. Эмпирич. ур-ния Скотта и Юинга отвечают различным типам распределения ЭЗ глубин КЯ. Возможности применения теории ЭЗ иллюстрируются примерами по выявлению влияния отдельных факторов на глубину КЯ. Разработан новый графич. метод обработки данных по глубине КЯ на трубах в скважинах. Приводятся подробности применения этого метода. И. Левин

65193. **Влияние состояния поверхности и структуры на активность нержавеющих сталей. Хатуэлл** (Rôle de l'état de surface et de la structure sur l'activité des aciers inoxydables. Hatwell Henri), Rev. métallurgie, 1956, 53, № 10, 729—749 (франц.)

Изучение пассивности сплавов Fe-Cr в зависимости от состояния поверхности, а также связи между структурой сплава и формой коррозии показало, что все сплавы Fe-Cr, содержащие Cr до 25 ат. %, в р-рах н. $FeSO_4$ имеют потенциал (П), близкий к П чистого Fe,

если предварительно с них удалена поверхностная пленка. Погружение в к-ту Fe-Cr, поверхность которого состоит из пассивных и активных участков, благоприятствует пассивации последних, причем чем больше кислотность р-ра, тем больше необходима величина пассивной поверхности. П растворения сплавов, содержащих 30% Cr, в вакууме для слабокислых р-ров мало меняется. При конц-ии к-ты выше некоторой критич. вакуум вызывает депассивацию стали. Пассивность сплавов, вызванная действием р-ра, более устойчива в к-те, чем пассивность, созданная на воздухе. Высказывается мнение, что поверхность Fe-Cr на воздухе покрывается неоднородной окисной пленкой, дефекты которой заполняются адсорбированным O_2, который увеличивает катодные участки поверхности. Высказано также предположение, что избирательная коррозия нержавеющих сталей Fe-Cr-Ni (18/8 и 25/20) и сплава Fe-Cr (30% Cr), возникающая после распада твердого р-ра под влиянием термич. обработки, является следствием различной скорости растворения в зависимости от содержания Cr. Корродирующие участки представляют собой обедненные Cr-зоны, возникающие из твердого р-ра вокруг участков, богатых хромом. В случае стали 18/8-Mo — это участки карбида Cr, в случае сплава Fe-Cr с 30% Cr—σ-фаза.
З. Соловьева

65194. Окисление металлов и роль небольших добавок посторонних элементов. Гулбрансен (Role of minor elements in the oxidation of metals. Gulbransen Earl A.), Corrosion, 1956, **12**, № 12, 61—67 (англ.)

Предложена следующая классификация различных случаев влияния примесей посторонних элементов (ПЭ) на окисление металлов при повышенной т-ре: 1. ПЭ образует стабильный, окисел, сосредоточивающийся в наружных слоях окисной пленки. 2. Окисел примеси образует с основным металлом окисел типа шпинели. 3. ПЭ образует окисел, сосредоточивающийся во внутреннем слое окисной пленки на ее границе с металлом. 4. Введение ПЭ оказывает влияние на кинетику окисления основного металла, кристаллич. решетка которого обладает катионными дефектами, вследствие изменения электропроводности окисла основного металла. 5. Введение ПЭ сопровождается изменением физ. свойств основного окисла. 6. ПЭ приводит к образованию включений или каких-либо иных дефектов основного металла. 7. Атомы загрязнений сосредоточиваются на границах зерен металла. 8. ПЭ образуют легко летучие окислы, удаление которых нарушает структуру границы металл/окись.
А. Шаталов

65195. Исследование газовой коррозии перлитного серого чугуна. Сидорин И. И., Соловьев Н. И. В сб.: Металловедение и соврем. методы термической обработки чугуна. М., Машгиз, 1955, 241—252

Исследована газовая коррозия 3 плавок перлитного чугуна (Ч), содержащих (в %): C 2,91—3,39; Si 1,41—2,17; Mn 0,36—0,70; Cr 0—1,12; Ni 0—1,08; S 0,072—0,086; P 0,17 и 0,21 и технич. Fe в вертикальной трубчатой электрич. печи при т-рах 300, 400, 500, 550, 600, 700, 750 и 800°. Длительность испытаний составляла 6—24 час. Нагнетаемый в печь воздух после нагревания осушался при помощи H_2SO_4 и $CaCl_2$. В результате проведенного исследования сделано предположение, что газовая коррозия Ч протекает в три стадии, отличающиеся по т-ре, 1-я стадия, соответствующая нагреву до т-ры 550°, характеризуется малой скоростью окисления и приводит к образованию тонких и плотных защитных пленок (П), тормозящих окисление. Для 2-й стадии, отвечающей интервалу т-р 600—700°, характерно интенсивное поверхностное обезуглероживание. Образующиеся П отличаются шероховатостью и пористостью. В 3 стадии, соответствующей нагреву до т-ры 750° и выше, наблюдается большая скорость окисления и образование толстых легко отслаивающихся П. Кривые окисления, независимо от т-ры испытаний, носят параболич. характер. Отмечается, что жаростойкость Ч определяется главным образом его хим. составом. Введение в Ч карбидообразующих элементов, способных повышать устойчивость цементита, предотвращает его распад и поверхностное обезуглероживание в интервале т-р от 600° до первой критич. точки. Указывается, что при выборе состава Ч для цилиндров двигателей внутреннего сгорания следует исходить из необходимости исключения возможности р-ции разложения цементита в интервале т-р 550°—A_1, и малой скорости окисления при т-рах > 750°.
Е. Зарецкий

65196. Механизм коррозии пересыщенных твердых растворов Al-Cu. Миками, Хасиура (アルミニウム－銅過飽和固溶體の腐蝕機構．三神正苗，橋詰廣吉)，日本金屬學會誌. Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1956, **20**, № 1, 49—51 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась скорость коррозии пересыщ. твердых р-ров Al-Cu (4,8% и 1,9% Cu) в 10%-ном водн. р-ре HCl при 30°.
В. Левинсон

65197. К вопросу о коррозии сварных соединений нержавеющих сталей типа 18-8Ti, 18-8 и 18-Ti в растворах технического гипохлорита. Биги, Панкальди (Sulla corrosione a caldo, in ipoclorito commerciale, di acciai inossidabili dei tipi 18-8-Ti, 18-8 e 18-Ti sottoposti a saldatura. Bighi C., Pancaldi G.), Metallurgia ital., 1956, **48**, № 2, 73—81 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На плоских и изогнутых образцах были проведены ускоренные коррозионные испытания сварных соединений нержавеющих сталей типа 18-8Ti, 18-8 и 18-Ti в р-рах технич. гипохлорита при различных условиях погружения. Определялся характер коррозии на различных участках образцов, причем особое внимание уделялось термически обработанным зонам. При помощи колориметрич. методов были количественно определены перешедшие в р-р Fe, Cr, Ni и Ti. Результаты этих определений подробно обсуждены.
И. Левин

65198. Влияние термической обработки на склонность алюминиевого сплава 220, отлитого в землю, к коррозионному растрескиванию. Рейнхарт (The effect of heat treatment on the susceptibility of sand cast aluminum alloy 220 to stress corrosion cracking. Reinhart Fred M.), Corrosion, 1957, **13**, № 1, 17—18 (англ.)

Описан случай коррозионного растрескивания (КР) литья из Al-сплава 220 (10% Mg) в землю после относительно непродолжительной эксплуатации в морской атмосфере. КР имело межкристаллитный характер. Испытаниями в р-ре, в 1 *л* которого содержалось 57 *г* NaCl и 10 *мл* (30%) H_2O_2, показано, что выдержка образцов из этого литья при 430° в течение 18 час., последующее охлаждение в воде и 96-часовое естественное старение устраняет склонность к КР. И. Левин

65199. Транскристаллитная коррозия в серной кислоте стабильноаустенитных кислотостойких сталей и сварных швов, обусловленная деформацией сжатия. Медовар Б. И., Лангер Н. А., Латаш Ю. В., Автомат. сварка, 1957, № 1, 45—50

Исследование образцов стали марок Х23Н23М3Д3, Х23Н27М3Д3Т и Х23Н27МТ в кипящих р-рах H_2SO_4 (часть образцов испытывалась в закаленном состоянии, а часть подвергали обработке пневматич. зубилом с затупленным концом или строжке) показало, что в закаленных образцах коррозионного растрескивания (КР) не наблюдалось, а в образцах, подвергав-

шихся механич. обработке, КР имело место. По мнению авторов, после применявшихся режимов механич. обработки в образцах остаются только напряжения сжатия, и КР вызвано именно этими напряжениями. До сего времени КР наблюдалось только при наличии растягивающих напряжений. Выдержка при 1100° в течение 1 часа и охлаждение в воде или выдержка при 800° в течение 2 час. и охлаждение на воздухе ликвидируют склонность испытанных сталей к КР.
И. Левин

65200. Скорость реакции между железом и разбавленной уксусной кислотой при 40°. Часть I. Гарднер, Фейген, Гибсон, Холл (Reaction velocity in the system iron: dilute acetic acid at 40° C. Part I. Gardner George S., Faigen Harry L., Gibson Gregory L., Hall Wilbur S.), J. Franklin Inst., 1956, **262**, № 5, 369—384 (англ.)

Приведены эксперим. данные, полученные при определении скорости р-ции между Fe и 0,1 об.% CH_3COOH при 40° в отсутствие кислорода. Определения производились как в чистом р-ре, так и в р-рах, содержавших промышленные замедлители коррозии. Изучено влияние промышленных замедлителей коррозии.
И. Левин

65201. Действие винной кислоты на латунь. Триведи, Десаи (Action of tartaric acid on brass. Trivedi A. K. M., Desai M. N.), Current Sci., 1956, **25**, № 11, 354—355 (англ.)

Изучено травление α-латуни (67,3% Cu и 32,7% Zn) в винной к-те. Показано, что при длительном травлении (в течение 3 дней) в 0,001 н. винной к-те поверхность латуни растворяется не равномерно, а с образованием фотографич. оттиска рельефа стеклянного сосуда. В более конц. р-рах винной к-ты происходит прямое растворение латуни. Пленка имеет желтый, коричневый и голубовато-зеленый цвета, при обработке ее в H_2SO_4 она чернеет. Разб. HCl растворяет пленку, разб. NH_4OH не влияет на пленку. Cu-поверхность в тех же условиях травления образует лишь слабый оттиск.
З. Соловьева

65202. О коррозии ковкого чугуна. Цуцуми (On the corrosion of malleable iron. Tsutsumi Nobuhisa), Rept Cast. Res. Lab., 1956, № 7, 19—23 (англ.)

Проведены исследования коррозионной стойкости ковкого чугуна, серого литейного чугуна и малоуглеродистой стали (0,18% C) методом полного погружения в следующих р-рах (в %): HCl 2, NaCl 0,5, CH_3COOH 5, HNO_3 10, при т-ре 13—20°. Испытания показали, что в отношении коррозионных свойств ковкий чугун не имеет особых преимуществ перед серым чугуном и сталью.
А. Вячеславова

65203. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов. Рейнхарт, Эллингер (Corrosion resistance of aluminum alloys. Reinhart F. M., Ellinger G. A.), Light Metal Age, 1956, **14**, № 5-6, 16—17 (англ.)

20-летние испытания ряда Al-сплавов в атмосферных условиях проведенных американским Национальным бюро стандартов, показали, что сплавы с Mg (1,24 и 3,57%), с Mg (0,89%) и Mn (1,04%), а также сплавы, содержащие (в %): Cu 4, Mg 0,7, Mn 0,4, Si 0,4 и Cd 2,0, обладают очень высокой коррозионной стойкостью; сплавы же с повышенным содержанием и Mg и Si подвержены межкристаллитной коррозии. При точечной сварке Al-сплава с 0,89% Mg и 1,04% Mn, а также при сварке некоторых плакированных сплавов заметной коррозии не наблюдается. Приводятся данные по стойкости заклепок из Al-сплавов. Оксидная пленка, полученная анодной обработкой в р-ре хромовой или серной к-т, в некоторых случаях не повышает стойкости Al-сплава, содержащего Cu 3,76, Mg 0,55, Mn 0,53, Fe 0,48 и Si 0,51. Характеризуется также защитная способность некоторых покрытий органич. происхождения.
И. Левин

65204. Коррозия алюминия и некоторых его сплавов в чистой воде при высокой т-ре. Кориу, Гралль, Ире, Лелон, Эрангель (Corrosion de l'aluminium et de certains alliages dans l'eau pure à haute température. Coriou H., Grall L., Huré J., Lelong P., Hérenguel J.), Rev. métallurgie, 1956, **53**, № 10, 775—790 (франц.)

Испытания образцов из листового Al марок A_5 (99,5%) и A_9 (99,9%), предварительно обработанных при 340° в течение 1 часа и выдержанных в автоклаве в течение 15 час. при 210° и первоначальном pH воды 5,5, показали хорошую стойкость для образцов A_5. Образцы A_9 сильно прокорродировали и увеличили свою поверхность на 70% по сравнению с первоначальной. Микрографич. исследования показали, что это явление вызвано межкристаллитной коррозией (МК) A_9. У A_5 наблюдаются только следы МК. Т-ра предварительной обработки заметно влияет на относительное увеличение поверхности образцов A_9, которое больше всего сказывается при термич. режиме в 290—340°. Термообработка A_5 в течение 1 часа даже при 460° не приводит к заметному увеличению размеров образца. Размеры зерен A_9 увеличиваются от 5 до 170 μ, в то время как A_5 — от 30 до 40 μ. Изучение влияния т-ры обработки образцов, помещенных в чистую воду в автоклаве, на явление роста размеров зерен и самого образца позволили выявить крит. т-ру для A_9, равную 220°, выше которой наступает полное разрушение образца; при 140° уже выявляются границы зерен вследствие образования Al_2O_3, что говорит о начале МК. Добавка 50 *мг/л* Ni в виде $NiSO_4$ к воде заметно снижает коррозию A_9 при 210° при добавке 250 *мг/л* Ni коррозия совершенно исчезает. Сравнительные исследования двух образцов — первый монокристаллитный, второй поликристаллитный — показали, что первый оставался без изменения, в то время как второй — сильно прокорродировал и увеличил свою поверхность на ~15%. Сплавы Al с Mg — A_9G_1 (1,1% Mg) и A_9G_3 (3,2% Mg) — также интенсивно корродируют в чистой воде при 220°, причем предварительная термообработка при 350° заметно увеличивает их склонность к коррозии. Микрографич. изучение механизма коррозии поликристаллитного A_9 в чистой воде при 150—205° показало, что его разрушение протекает по трем направлениям: 1) равномерное, 2) МК и 3) точечное. Первые два вида проявляются с самого начала, а третье возникает при более высоких т-рах и является превалирующим при т-рах ⩾ 205°. Наиболее сильным видом разрушения является второе. Поверхностные пленки, возникающие под воздействием чистой воды, при высоких т-рах имеют некоторые общие свойства с анодными пленками.
Я. Матлис

65205. Применение алюминия и его сплавов в химической промышленности. Эллиотт (Aluminium and its alloys in chemical engineering. Elliott E.), Chem. and Process Engng, 1957, **38**, № 1, 19—22 (англ.)

Приводятся данные о последних достижениях в области применения Al. Отмечается, что Al, приготовленный методом порошковой металлургии, обладает более высокими механич. свойствами при повышенных т-рах, чем обычный Al. Разработаны методы плакировки Al-труб. Описана сварка Al в инертной атмосфере. Пайка при помощи припоя сплава Al-Si дает хорошие результаты, но требует тщательной отмывки флюса, могущего вызывать усиленную коррозию. Разработаны и проходят испытания твердые припои на основе Zn. Имеются сведения, что соединения, полученные при помощи этих припоев, обладают высокой коррозионной стойкостью. Применяются заклепки диаметром до 25 *мм*. На хим. предприятиях, где атмосфера загряз-

непа серусодержащими газами, Al с успехом применяется для строительных сооружений. Al-покрытия являются хорошим защитным средством против коррозии стали в атмосферных условиях. И. Левин

65206. **Применение металлов платиновой группы в химической промышленности. Пири** (Platinum metals in the chemical industries. Pirie J. M.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 1, 11—14, 18 (англ.)

Указывается, что Pt и ее сплавы в связи с их высокой коррозионной стойкостью нашли широкое применение в произ-ве стекла особого качества и стеклянного волокна, в качестве обмотки для печей сопротивления, в произ-ве термопар, в произ-ве фторорганич. соединений методом пиролиза, в качестве нерастворимых анодов в электрохим. произ-вах, в произ-ве искусств. шелка и при катодной защите от коррозии. В больших кол-вах металлы Pt-группы применяются в качестве катализаторов в процессе окисления NH_3, получения H_2SO_4, каталитич. реформинга нефти. Pd применяется как гидрирующий катализатор (произ-во адреналина, дигидрострептомицина, очистка этилена от ацетилена, водорода от кислорода и др.). Металлы Pt-группы могут служить хорошими катализаторами при получении HCN из CH_4 и NH_3. И. Левин

65207. **Борьба с коррозией на трех установках фирмы «Станолинд» по извлечению серы. Килмер, Рамс, Лолер** (Stanoling fights corrosion in three sulfur recovery plants. Kilmer J. W., Rahmes M. H., Lawler H. L.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 62, 84—85 (англ.)

Указывается, что коррозия на установках по извлечению серы из кислых газов, содержащих большие кол-ва H_2S, в основном обусловлена растворением коррозионноактивных газов во влаге, содержащейся в газовом потоке и конденсирующейся на металлич. поверхностях. Борьба с коррозией в данном случае решалась конструктивным путем, а также путем нанесения изоляции на наружные металлич. поверхности, с тем, чтобы их т-ра не падала ниже т-ры конденсации влаги, содержащейся в газовой среде. Описываются схемы произ-ва и приводятся некоторые данные по коррозии, наблюдавшейся при эксплуатации 3 установок по получению серы. И. Левин

65208. **Коррозия автомобильных моторов. IV. Подшипники и выхлопные клапаны. Михалевич** (Corrosion in the motor-car. 4. Bearings and exhaust valves. Michalewicz Z. S.), Corros, Technol., 1955, 2, № 11, 334—338 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 43409.

65209. **Коррозия в пивоваренном производстве. IV. Производство солода. Эдмондс** (Corrosion in the brewery — 4. The maltings. Edmonds D. H.), Corros. Prevent. and Control, 1956, 3, № 10, 27—30 (англ.)

Механизация произ-ва солода вызывает необходимость решения ряда коррозионных проблем, вызываемых наличием влажной атмосферы при 15—18° и присутствием CO_2. Дается описание технологич. процесса произ-ва солода с указанием применяемой аппаратуры, конструкционных материалов и защитных покрытий. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 67273. В. Лукинская

65210. **Обследование коррозии варочных котлов на мексиканском целлюлозном заводе. Тирадо** (Experiences with digester corrosion in a Mexican pulp mill. Tirado A. A.), Tappi, 1956, 39, № 6, 395—401 (англ.)

Результаты обследования коррозионного поведения двух варочных котлов (ВК), находившихся в произ-ве с 1942 г., и двух новых ВК, работающих с 1951 г. на целлюлозном з-де, показали, что более высокая скорость коррозии наблюдалась у новых ВК (0,7—2,2 *мм/год* для различных зон). Существенной причиной коррозии внутренней поверхности ВК, по мнению автора, является действие к-т, образующихся в местах контакта древесины с горячими стенками котла. А. Шаталов

65211. **О коррозионных повреждениях гребных валов. Янчевский Э. А.,** Судостроение, 1956, № 4, 16—18

Результаты 10-летних наблюдений коррозии гребных валов из Ni-стали, окрашенных свинцовым суриком. Кроме того, были установлены Zn-протекторы при эксплуатации. Рассмотрены факторы, обусловливающие коррозию, и предложены некоторые конструктивные решения, уменьшающие влияние этих факторов. О. Блох

65212. **Огневой способ удаления ржавчины. Вертмюллер** (Entrosten durch Autogen-Flammstrahlen. Werthmüller L.), Techn. Rundschau, 1956, 48, № 25, 19, 21, 23 (нем.)

Описан огневой способ удаления ржавчины с поверхности железных изделий с помощью ацетиленокислородного пламени. Рассмотрены механизм воздействия пламени на ржавчину, технология процесса, применяемая аппаратура и правила техники безопасности. Я. Лапин

65213. **Свойства цинковых покрытий, полученных пламенным распылением. Гебхардт, Сегецци** (Eigenschaften flammgespritzter Zinkschichten. Gebhardt E., Seghezzi H. D.), VDI-Zeitschrift, 1956, 98, № 2, 41—45 (нем.)

Описаны последние достижения в области нанесения Zn-покрытий способом пламенного распыления. Показана зависимость физ.-мех. свойств покрытия от типа применяемого пистолета-металлизатора, от характера пламени (нейтр. или обогащенное кислородом), от толщины слоя покрытия. Показано, что применение для распыления проволоки или порошка мало влияет на свойства покрытий, также как и изменение толщины слоя от 0,2 до 1,0 *мм* мало влияет на сцепление, в то время как остальные свойства улучшаются с увеличением толщины покрытия. Поверхность, обработанная кварцевым песком, обеспечивает лучшее сцепление, чем поверхность, обработанная стальной дробью той же грануляции. Пламя, обогащенное кислородом, в отдельных случаях давало более низкие, в других случаях одинаковые результаты по сравнению с нейтр. пламенем. Я. Лапин

65214. **Высокая эффективность алюминиевого покрытия для защиты стали от атмосферной коррозии. Мерритт, Мак-Фи** (Aluminized steel stands off atmospheric corrosion. Merritt J. C., McFee W. E.), Iron Age, 1956, 178, № 26, 60—61 (англ.)

17-летние испытания стали с Al-покрытием (САП) показали, что в промышленной атмосфере такая сталь значительно более стойка, чем оцинкованная сталь. САП не рекомендуется применять в условиях погружения под водой. САП значительно превосходит Al по механич. свойствам при повышенных т-рах. Для т-р в интервале 480—680° в качестве покрытия рекомендуется Al-Si-сплав. САП в значительных кол-вах применяется для строительных панелей, крыш, зернохранилищ, распределительных щитов и ящиков, металлич. навесов, промышленных вентиляторов и др. Технологич. свойства САП в основном хорошие. И. Левин

65215. **Горячее цинкование за 1946—1956 г. Часть II. Хьюс** (Hot dip galvanizing 1946—1956. Part 2. Hughes M. L.), Prod. Finish., 1956, 9, № 8, 61—67 (англ.)

Обзор литературы по горячему цинкованию листов, ленты, проволоки и труб за период 1946—1956 г. Библ. 74 назв. Часть I см. РЖХим, 1957, 21596. Я. Лапин

65216. **Горячее цинкование стальных конструкций. Баблик** (Feuerverzinkung im Stahlbau. Bablik

Heinz), Stahlbau Rundschau, 1956, 2, № 2, 14—17, 33 (нем.; рез. англ.)

Технология нанесения Zn-покрытий горячим методом, структура покрытий и области их применения. Благодаря долговечности этих покрытий они рекомендуются как надежное средство защиты стальных конструкций от коррозии. В. Левинсон

65217. **Повышение коррозионной стойкости при помощи металлических покрытий, полученных не гальваническим способом.** Коштье (Amélioration de la résistance à la corrosion par les recouvrements métalliques autres que les procédés galvanostégiques. Cauchetier M.), Prat. inds méc., 1956, 39, № 12, 335—336 (франц.)

Сообщение о выступлениях на Конгрессе, посвященных неэлектролитич. способам нанесения металлич. покрытий на сталь. З. Соловьева

65218. **Химическое покрытие сплавов мышьяк-цинк.** Уэст (Electroless arsenic-zinc alloy. West Harry J.), Metal Finish., 1957, 55, № 1, 56 (англ.)

Состав р-ра (в *г/л*): гипофосфит Na 2; цитрат Na 2; $ZnSO_4$ 16; As_2O_3 16; NaOH 4; NH_4OH 32; NaCN 32; т-ра 110—115°; максим. толщина покрытия 0,025 *мм*; pH 11,5. Ванну корректировали добавками NH_4OH через каждые 8 час. Оборудование такое же, как и для хим. никелирования. Это покрытие может заменять цинкатное покрытие на Al, наносимое на Cu, Al, сталь, нержавеющую сталь. Перед нанесением на покрытие гальванич. покрытий из Cu, Ni, Cr детали необходимо обработать в 50%-ной HCl для разложения остатков цианида. Покрытие можно удалить обработкой в горячем р-ре щелочи. М. Мельникова

65219. **Новое защитное средство от коррозии — покрытие «Ваналом».** Штеркер (Das Vanalverfahren.— Ein neuartiger Korrosionsschutz. Staerker A.), Werkestoffe und Korrosion, 1957, 8, № 3, 125—131 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1956, 73739.

65220. **Химически стойкие изделия из бетона.** Эрде (Chemical resisting concrete products. Eerde J. Vander), Rock Prod., 1955, 58, № 11, 166, 168—169 (англ.)

Описывается способ повышения хим. стойкости и прочности бетона путем газового флюатирования, известный под названием «TO OCRATE». После обработки бетона, изготовленного из портландцемента Z 255, смешанного с песком в весовом отношении 1 : 3,5 и 15% H_2O при отношении H_2O к цементу, равном 0,68, прочность на изгиб и сопротивление сжатию возросли соответственно (в *кг/см²*) с 50 и 206 до 99 и 452. Испытания на абразивный износ показали, что износ бетона, приготовленного из цемента Z 325, смешанного с песком в весовом отношении 1 : 3,5 с добавкой 6,6% H_2O, после флюатирования уменьшается с 0,156 до $0{,}10^2$ *см³/см²*. 6-недельные испытания в р-рах Na_2SO_4 (25 *г* SO_3 в 1 *л*), 10%-ной CH_3COOH и 5%-ной молочной к-ты показали, что хим. стойкость бетона в результате флюатирования значительно возрастает. Отмечается возможность применения флюатирования названным способом для обработки бетонных труб для СВ, кирпичей, плит и др. изделий из бетона. Е. Зарецкий

65221. **Коррозия асбоцементных и бетонных труб в некоторых почвах Новой Зеландии.** Пенхейл (Corrosion of cement-asbestos and concrete pipes in some New Zealand soils. Penhale H. R.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, B38, № 3, 257—278 (англ.)

Изучалась коррозия (К) асбоцементных и бетонных труб из 5 районов. Трубы находились в грунте до 10 лет. Приведены данные о грунтах и грунтовой воде и результаты замеров К. Очень сильная К наблюдалась в тех случаях, когда около труб протекала грунтовая вода с большим содержанием агрессивной CO_2. Во влажных сильно фильтрующих грунтах с высокой кислотностью при отсутствии грунтовой воды К протекала медленно. В хорошо фильтрующих почвах К практически отсутствовала. Скорость К уменьшается со временем. Ускоренные лабор. опыты показали, что при умеренных скоростях движения воды, содержащей растворенную CO_2, скорость К не зависит от скорости потока. И. Смирнова

65222. **Очистка и удаление ржавчины со стали. I.** Этерен-Панхёйзер (Die Reinigung und Entrostung von Stahl (I). Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metalloberfläche, 1957, 11, № 2, 60—63 (нем.)

Рассмотрены различные способы очистки и подготовки поверхности стали под окраску. Натурные испытания (Англия) показали, что наилучшей подготовкой является механич. очистка (МО). Применяемый при ручной МО инструмент не должен образовывать на очищаемой поверхности заусениц и глубоких царапин. Твердую ржавчину удаляют многократным обстукиванием молотком. Лучшие результаты в этом случае, а также при удалении закатанной окалины дает пескоструйная очистка. Из прочих методов МО широкое применение имеет очистка вращающимися щетками (Щ). Режим работы и форма Щ зависят от формы очищаемых изделий; очистка заклепочных головок производится при высокой скорости и миним. нагрузке, причем поверхность Щ равна поверхности головки заклепки; очистка внутренней поверхности труб производится Щ, диаметр которых равен половине диаметра трубы. Приводятся данные по применению универсальных электрич. установок для обдирки, шлифовки, полировки и других операций очистки. Ф. Сломянская

65223. **Предупреждение коррозии в тропиках.** Картрайт (Preventing corrosion in the tropics. Cartwright P. A.), Paint Manufact., 1955, 26, № 1, 10—12 (англ.)

Рассматриваются климатич. условия Сингапура с точки зрения выбора устойчивых лакокрасочных покрытий. В отличие от алкидных смол контакт Cu с лаками на основе формальдегидных смол не вызывает усиления ее коррозии. Отмечается, что устойчивые в тропич. климате лакокрасочные покрытия должны содержать фунгициды. Для улучшения защиты от коррозии фосфатные и др. аналогичные покрытия перед нанесением слоя краски должны высушиваться. Е. Зарецкий

65224. **Дискуссия по статье: Амблер, Бейн «Коррозия металлов в тропических условиях».**— (Corrosion of metals in the tropics.—), Corros. Prevent. and Control., 1957, 1, № 2, 44—46 (англ.)

К РЖХим, 1956, 34679.

65225. **Защита железа от ржавления при помощи металлического цинка в органическом связующем.** Эссер (Rostschutz von Eisen durch metallisches Zink im organischen Bindemittel. Esser Paul), Ind. Anz., 1956, 78, № 1, 2—3 (нем.)

Общие сведения о холодном цинковании (ХЦ) стали, заключающемся в нанесении слоя дисперсии, состоящей из Zn-порошка и органич. связующего на основе высокомолекулярных соединений. Рассматриваются преимущества ХЦ по сравнению с обычной металлизацией Zn. Отмечается целесообразность нанесения на защищаемую поверхность указанной дисперсии. В ФРГ этот способ применяют, в частности, для защиты от коррозии газгольдеров, а в США — речных мостов. Е. Зарецкий

65226. **Окраска стали, оцинкованной горячим способом.** Эйнсберген (Résumés des Conférences du Congrès de la galvanisation à chaud de Milan (juin

1956) la peinture de l'acier galvanisé à chaud. Eijnsbergen J. F. H. van), Zinc, cadm. et alliages, 1956, № 8, 27—29 (франц.)

Дополнительная окраска оцинкованной стали вызывается необходимостью увеличения срока службы покрытия в условиях промышленной сильно загрязненной атмосферы. Подготовка оцинкованной поверхности перед нанесением лаковых покрытий может осуществляться различными способами, но наиболее подходящий способ — фосфатирование. Для улучшения сцепляемости лакового покрытия с Zn поверхность грунтуют различными синтетич. смолами (полиуретановые, хлорвиниловые, пластифицированные аминосмолы, полиметакрилаты, силиконовые смолы и др.). Краски на основе плюмбата Са и льняного масла наносятся непосредственно на оцинкованную поверхность без грунтовки. Для восстановления Zn-покрытия рекомендуется нанесение красок, содержащих ~80% Zn-порошка и 20% связующей смолы (полистирол, поливинилацетат и др.). Длительная защита от коррозии достигается при нанесении краски на основе Zn-пыли толщиной $\geqslant 50$ μ. Я. Матлис

65227. **Вторая теоретическая конференция по ингибиторам коррозии металлов. [Москва, 30 янв.— 2 февр. 1956 г.]. Путилова И. Н., Балезин С. А.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 522—523

65228. **Консервация изделий растворами нитрита натрия. Гаврилюк З. И.,** Автомоб. и тракт. пром-сть, 1957, № 2, 40—41

Описана технология консервации металлич. изделий в 25—30%-ном р-ре $NaNO_2$, обеспечивающая их коррозионную стойкость в течение года. Указывается, что содержание в р-ре 0,5% кальцинированной соды, попадающей в р-р с изделиями, прошедшими мойку и обезжиривание, не влияет на качество консервации. Для временной (10—15 дней) защиты от коррозии рекомендуется обработка в 5—10%-ном р-ре $NaNO_2$. В. Левинсон

65229. **Защита кристаллизаторов сульфата аммония от коррозии с помощью замедлителей. Роберти, Джанни, Бомбара** (Protezione dei cristallizzatori di solfato ammenico mediante inibitori. Roberti G., Gianni F., Bombara G.), Metallurgia ital., 1956, 48, № 6, 281—286 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Исследование защитного действия незначительных добавок ряда в-в к р-рам $(NH_4)_2SO_4$ на коррозию нержавеющей стали показало, что $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 и Na_2AsO_3 заметно уменьшают коррозию кристаллизаторов, изготовленных из этой стали. В. Левинсон

65230. **Цинковые аноды обеспечивают длительную работу установок. Амблер** (Zinc anodes provide longlife design. Ambler C. W., Jr), Oil and Gas J., 1956, 54, № 85, 155—156 (англ.)

Указывается, что Zn-аноды применяются для катодной защиты при сопротивлении почвы $\leqslant 2000$ *ом см*, а Mg-аноды при сопротивлении $\leqslant 5000$ *ом см*. Согласно спецификации ASTM для Zn высокой чистоты допустимо содержание Fe 0,005%. Однако испытания показывают, что для анодов катодной защиты такое кол-во Fe слишком высоко. Удовлетворительно работают аноды с содержанием Fe 0,0004%. Также установлено, что добавка 2% Al и Zn увеличивает выход тока из анодов в 2 раза. По весовому соотношению Mg-аноды дают теоретически в 3 раза больше тока по сравнению с Zn. Однако Zn-аноды имеют в 3 раза большую длительность работы. Стоимость установки Mg-анодов на 1 *а* примерно в 3 раза меньше, чем Zn. При выходе тока в 6 *а·лет* стоимость установок с выпрямителями и с гальванич. анодами примерно равна. При меньшем выходе стоимость установки выпрямителей заметно выше, а при больших выходах стоимость для гальванич. анодов будет больше, чем для выпрямителей. В. Притула

65231. **Защита оболочек кабеля. Защита силовых подземных кабелей от коррозии. Госден** (The protection of cable sheathing. The protection of buried power cables against corrosion. Gosden J. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 40, 1069—1076 (англ.)

Статистика повреждений силовых кабелей коррозией показывает, что на 214 000 *км* их протяжения имелось за год 106 повреждений или 0,05 на 100 *км*. Наибольшее кол-во повреждений приходится на кабели с Pb-оболочкой, уложенные в каналах (48 случаев). Имелись повреждения и на кабелях, залитых в битум (18 случаев). Наименьшее кол-во повреждений приходилось на освинцованные кабели с защитной обмоткой, уложенные прямо в грунт. При определении опасности коррозии применяются измерения потенциала кабель — земля. Считают, что коррозия сравнительно невелика при потенциалах — 500 *мв*, и бывает серьезной при потенциалах более положительных, чем — 400 *мв*. Коррозии Pb в почвах благоприятствуют загрязнения ее золой, шлаком, строительным мусором. Существует мнение о возможности опасного влияния бактерий, однако автор не считает их действие причиной обычного повреждения кабелей. В каналах причиной коррозии является резкое различие в конц-ии электролита или доступе воздуха. Причиной коррозии может быть контакт разнородных металлов. В почве Fe при контакте со Pb является анодом, а в бетоне катодом. Блуждающие токи могут быть в почве, возникая от тяговых систем, сварочного оборудования или случайного повреждения подземных кабелей. Могут возникать блуждающие токи и от работающих систем катодной защиты. Защитное покрытие на небронированных кабелях состоит из 2 слоев бумажной ленты и слоя джута, пропитанных битумами. Такое покрытие, однако, недостаточно для защиты от блуждающих токов. Применяют и новые защитные покрытия из резиновой или пластмассовой ленты. Для Al-кабелей применяют сплошное покрытие также резиной или различными пластмассами. Бронирование хорошо помогает предупреждению коррозии, пока броня не разрушается или не разрушаются соединения между ней и оболочкой кабеля. Для защиты кабеля может быть применена и дренажная защита. В. Притула

65232. **Магниевые аноды высокого потенциала. Джордж, Ньюпорт, Николс** (A high potential magnesium anode. George P. F., Newport J. J., Nichols J. L.), Corrosion, 1956, 12, № 12, 51—57 (англ.)

Указывается, что для достижения большей эффективности анодов следует повысить их потенциал растворения. Этому условию удовлетворяют аноды из низколегированного Mg, содержащего некоторое кол-во Mn, так называемый «Гальвомаг» (Г). Их потенциал примерно на 180 *мв* больше потенциала обычного сплава H1, содержащего 6% Al и 3% Zn. Теоретич. электрохим. эквивалент Mg равен 2200 *ач/кг*, однако практически выход тока бывает заметно меньше. Г имеет несколько меньшую эффективность, чем сплав H1, хотя обе эти марки имеют эффективность значительно большую, чем электролитич. Mg. Отмечено, что повышение содержания в почвах NaCl снижает однако эффективность сплава H1. Поляризационная характеристика сплавов H1 и Г примерно одинакова как в случае применения спец. засыпки, так и без нее. Существенным является и то, что Г не подвержен избирательной коррозии. В новых анодах может быть допущено значительно большее содержание Fe, чем в прежних, что объясняется присутствием Mn; последний обезвреживает действие Fe путем выделения и

обволакивания нерастворенных частиц его во время кристаллизации и охлаждения. Хотя главное различие анодов заключается в повышенном содержании Mn, однако при этом была выяснена и роль некоторых других примесей, а также способа термич. его обработки. Сравнение сплавов Н1 и Г показало, что последний дает выход тока в полевых условиях больше на 20—30%. Полевые испытания анодов Г в течение 6 месяцев показали средний выход тока в 1040 *а-ч/кг* при *D* в 322—1935 *ма/м²*. Широкие производственные испытания показали, что при потенциале растворения Г, равном — 1,73 *в*, и потенциале растворения сплава Н1 марка А — 1,55 *в*, выход тока отвечает защитному потенциалу — 0,85 *в*, дает ожидаемое увеличение для первого на 20—30%. В. Притула

65233. Катодная защита трубопроводов. Ли (Cathodic protection applied to pipelines. Ley J. B. K.), Commonwealth Engr, 1956, **44**, № 2, 39—44 (англ.)

Рассматриваются основные положения электрохим. коррозии. Указывается, что в аэробных условиях может иметь место также биокоррозия с участием железобактерий, таких как *Crenothrix*. В анаэробных условиях биокоррозию стимулируют сульфатовосстанавливающие бактерии типа *Desulphovibrio desulphuricans*. Эти организмы развиваются в водонасыщ. глинах, в отсутствие кислорода, при наличии сульфатов и при pH электролита 5,5—9,0. Рассматриваются также методы защиты трубопроводов от коррозии: покрытиями, катодной защитой и обработкой коррозионной среды. Первые два метода часто применяют совместно. Для защиты необходимо снизить потенциал труба — почва до —0,85 *в* по медносульфатному электроду. Катодная защита может использовать наложенный ток или гальванич. аноды. Высоко коррозионным участками считаются почвы с уд. сопротивлением до 500 *ом см*, коррозионными — при уд. сопротивлении от 500 до 2000 *ом см*, умеренно коррозионными — при бóльших сопротивлениях. При трубопроводах большого протяжения и диаметра в почвах более высокого сопротивления чаще применяют наложенный ток. В почвах низкого сопротивления и для малых размеров трубопроводов применяют гальванич. аноды. Аноды присоединяются к трубе через каждые 91—366 *м*. Применяются Mg- и Zn-аноды. В западном Мельбурне стальной газопровод длиной 21 *км* был защищен Mg-анодами. Стоимость изоляции этой линии составила 8,1% от общей стоимости, а стоимость катодной защиты всего 0,9%. Приводятся диаграммы эффективности действия катодной защиты для двух линий, уложенных в 1911—1912 гг. После пуска защиты в 1943 г. появление течей почти совсем прекратилось. В. Притула

65234. Покрытия для катодной защиты. Готода, Сато (電氣防食用塗料. 後藤田正夫, 佐藤婧), 鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1956, **13**, № 19, 529—534, 510 (японск.; рез. англ.)

Рассматривается одно из направлений в области катодной защиты металлич. конструкций от коррозии — комбинирование катодной защиты с окраской. Применение покрытий способствует экономии защитного тока. Для этих целей требуются спец. краски, способные сохранять свои качества в условиях наложенного на них тока. Так как при катодной защите поверхность защищаемой конструкции является катодом, то нанесенное покрытие не должно отслаиваться под действием щел. среды или водорода. Защитное покрытие для катодной защиты должно быть возможно более непроницаемо для воды и других электролитов, неэлектропроводно, стойко к щелочи, неомыляемо и должно иметь хорошую адгезию с металлом. Этим условиям удовлетворяет ряд красок, но только для морской воды. В условиях пресной воды при наложении тока извне хорошие результаты показали только покрытия из виниловой смолы и каменноугольной эмали, тогда как масляные краски не дали удовлетворительных результатов. В. Притула

65235. Техника применения катодной защиты. Морен (La protection cathodique; son domaine techniques d'anticorrosion qui la prolongent. Maurin A.-J.), Ingrs et techniciens, 1957, № 95, 15, 17—19, 21, 23 (франц.)

65236. Ускоренные коррозионные испытания в морской воде. Рекар (O poskusu pospešenega ugotavljanja korozije kovin v morski vodi. Rekar Ciril), Rud.-metal. zb., 1956, № 3, 265—273 (словенск.; рез. франц.)

Описывается прибор, предложенный Люблянским металлургич. ин-том, предназначенный для исследования коррозии металлов и стали в морской воде. Прибор снабжен пустотелой мешалкой, позволяющей увеличивать кол-во воздуха, поступающего в воду. Описана методика работы на этом приборе. Установлено, что величина площади, пораженной коррозией, является логарифмич. функцией кол-ва воздуха, пропущенного через морскую воду. Отмечается также, что для конструкционных сталей, а также для сталей, применяемых в судостроении, особо важную роль играют хим. чистота и физ. однородность сталей, а качество изготовления этих материалов играет меньшую роль. В частности, увеличение содержания Cu в листовой стали усиливает коррозию в морской воде. И. Ш.

65237. Факторы, влияющие на результаты испытаний в солевой камере. Бестек (Czynniki mające wpływ na wyniki badań w komorze solnej. Biestek Tadeusz), Przegl. mech., 1956, **15**, № 3, 80—85 (польск.)

Основные факторы, влияющие на ход коррозионных испытаний в солевой камере (кол-во, хим. состав, конц-ия и pH распыляемого р-ра, способ распыления, давление, т-ра и влажность в камере, способ размещения испытуемых образцов и др.). Описаны конструкции солевых камер и распылителей. См. также РЖХим, 1956, 41977. В. Левинсон

65238. Исследование коррозии огнеупоров под действием сталей и шлаков при высоких температурах. Масье, Лекривен (Étude de la corrosion des produits réfractaires par les aciers et les laitiers. Massieye J., Lecrivain L.), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 28, 13—22 (франц.; рез. нем., англ.)

Описаны установка и способ испытания на коррозию — эрозию огнеупоров для литейных ковшей. Испытания образцов огнеупорных кирпичей проведены в графитовом тигле, содержащем 60 *кг* стали и 10 *кг* шлака при т-ре от 1600 до 1650°. Степень коррозии под действием стали и шлака определяли по изменению линейных размеров образца, происшедшему за время опыта. Приведены примеры классификации по стойкости силикатно-глиноземных огнеупоров: 1) категория А: коррозия под действием шлака 27%, под действием стали 1,2%; 2) категория В: коррозия под действием шлака 14%, под действием стали 2,2%. О. Блох

65239. Методы и приборы контроля антикоррозионной изоляции подземных металлических трубопроводов. Цикерман Л. Я., Панов Е. И., Наумов А. П., Проферансов В. П., Газ. пром-сть, 1957, № 3, 11—15

Общие соображения по выбору приборов для контроля качества битумной изоляции подземных трубопроводов. Общий внешний осмотр изоляции рекомендуется проводить со всех сторон трубы. Степень адгезии определяют надрезом изоляции под углом и отдиранием покрытия с визуальным определением

прилипания. Толщину покрытия можно определять при помощи магнито-электрич. толщиномера типа Т-55, схема которого и методика работы приводятся. Непрерывность покрытия и его диэлектрич. прочность могут быть проверены при помощи дефектоскопа Овчинникова или передвижного детектора типа ДР-12 Львовского авторемонтного з-да. Другим прибором, служащим для нахождения повреждений покрытия, является Вч-дефектоскоп Мосподземпроекта. Приводятся схемы обоих приборов и методика работы с ними. В. Притула

65240 К. Титан в чугуне и стали. Кометок Дж. Ф. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1956, 355 стр., илл., 14 р. 65 к.

65241 П. Защита деталей из жаростойкого сплава от разрушения при высоких температурах (Process for protecting heat resistant metal parts against damage at high temperatures) [A.-G. für Technische Studien]. Англ. пат. 728812, 27.04.55

Способ, снижающий коррозию металлич. деталей в печах, вызываемую продуктами сгорания при т-рах выше 630°, заключается в том, что в зону горения вводится вспомогательное в-во, препятствующее разрушению защитной пленки, образовавшейся на деталях. Вспомогательное в-во может состоять из окислов, Si или его соединений, карбидов, Al или его соединений, Fe или других металлов в виде порошка, окиси Zr, ферросилиция в виде порошка, B, карбоната Fe или Mn, уксуснокислого Al, углекислых солей или органич. соединений металлов. И. Левин

65242 П. Способ травления для подготовки поверхности нержавеющих сталей под покрытие. Гудспид, Лиленд (Beizverfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen rostfreier Stähle. Goodspeed Edwin W., Leland James F.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 934859, 03.11.55

Патентуется новое применение известного способа травления нержавеющих сталей, в частности аустенитной стали, для подготовки поверхности к нанесению хим., преимущественно оксалатных покрытий. Последовательность операций: 1) погружение в расплавленную едкую щелочь; 2) мгновенное охлаждение водой; 3) обработка погружением в водн. р-р, содержащий 20—30% H_2SO_4, 0,6—2,5% хлорида и $<3\%$ ионов металлов, в продолжении 5—20 мин. при т-ре 82—93%; 4) промывка водой; 5) обработка погружением в водн. р-р, содержащий 5—15% HNO_3, 1—2% HF и $<2\%$ ионов металлов в продолжении 3—10 мин. при 27—49°; 6) погружение в 20—30%-ный р-р HNO_3, в котором нет хлоридов, с содержанием ионов металлов $<2\%$ в продолжении 2—5 мин. при 27—49°; 7) промывка холодной водой. В случае травления стали, поверхность которой была механически очищена, операции 1—4 могут быть опущены. О. Блох

65243 П. Способ получения нестираемых поверхностей зеркал, обладающих высокой термической и химической стойкостью. Хасс (Verfahren zur Herstellung von wischfesten, gegen Temperaturen und chemische Einflüsse weitgehend beständigen Oberflächenspiegeln. Hass Georg). Пат. ФРГ 949315, 20.09.56

На отражательную металлич. поверхность наносят защитный слой, в котором отношение Si : O равно 1. После дальнейшего окисления слой состоит из SiO_2. Указанный слой может быть получен испарением в вакууме или атмосфере защитного газа, соединений Si и кислорода (напр., Si и SiO_2 или Si и окисла металла) и восстановителя. В качестве последнего может быть применен Si. Окисление слоя проводится кислородом воздуха без или с добавкой озона. Окислительная способность кислорода воздуха может быть увеличена фотохим. действием излучений, напр. УФ-лучей. Окисление проводится также другими окислительными газами, а также р-рами, обладающими окислительными свойствами. Все приведенные процессы могут приводиться при повышенной т-ре. Ф. Сломянская

65244 П. Материал для диффузионного хромирования. Беккер, Штейнберг (Grundwerkstoff für die Diffusionsverchromung. Becker Gottfried, Steinberg Fritz) [Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges.]. Австр. пат. 180456, 10.12.54 [Metalloberfläche, 1955, 9, № 12, A190 (нем.)]

Патентуется способ диффузионного хромирования стали, содержащей стабильно связанный C и один или несколько таких карбидообразующих элементов, как Ti, Ta и Nb. Поверхности стали в результате термохим. обработки обогащаются C и одновременно приобретают стойкость против межкристаллитной коррозии. Помимо указанных элементов, сталь может содержать W, Mo и Zr, обладающие сильно выраженной склонностью к карбидообразованию. Добавки Mn, Si и Mo, вводимые в сталь для повышения механич. свойств, не оказывают влияния на действие Ti, Ta и Nb. Е. Зарецкий

65245 П. Кислотостойкая обкладка прямых или изогнутых труб, цилиндров, калориферов и других элементов теплообменных аппаратов. Дёч, Холлебер (Säurefeste Umkleidung von geraden oder gekrümmten Rohren, Zylindern, Heizkörpern u. ä. Wärmeaustauschelementen. Doetsch Ernst, Holleber Eberhard) [Firma C. Conradty]. Пат. ГДР 9946, 17.06.55

Патентуется способ обкладки плитками из графита или угля, пропитанными кислотостойкой искусств. смолой. Пропитка осуществляется с целью обеспечения непроницаемости графита и угля. Обкладываться могут трубы и др. изделия из любого материала различной длины. Плитки соединяются между собой, с трубами и др. изделиями с помощью химически стойкой замазки, в которую для увеличения теплопроводности добавлен в качестве наполнителя графит. М. Кристаль

65246 П. Состав для чистки. Маншо (Cleaning composition. Manchot Willy) [Henkel and Cie, G. m. b. H.]. Пат. США 739129, 20.03.56

Состав для чистки поверхностей изделий содержит не растворимый в воде неорганич. абразивный порошок типа кварца, каолина, пемзы или мрамора и растворимую в воде соль типа Na_2SO_4, Na_2CO_3 или фосфатов Na. Порошок абразива должен проходить через сито с размерами ячеек 0,3 *мм*, частички растворимой в воде соли должны быть еще более маленькими по своим размерам. Растворимая в воде соль составляет 5—33% от весового кол-ва кварца или каолина. И. Ерусалимчик

См. также: Теоретические вопросы: окисление Cu в водн. р-рах $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, 63198. Защита от коррозии: применение коррозионностойких сплавов в нефтяной пром-сти 64356; фосфатирование и смазка 64418, 64426; защита бетона от коррозии 64732; стеклопластики 64756; пластмассы в бумажной пром-сти 64697; антикоррозионная бумага 64940

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

65247. **Влияние близости стенок на скорость подъема единичных пузырьков воздуха в неподвижной жидкости. Уно, Кинтнер** (Effect of wall proximity on the rate of rise of single air bubbles in a quiescent liquid. Uno Seiji, Kintner R. C.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 3, 420—425 (англ.)

Проведено эксперим. изучение влияния пристенного эффекта на скорость подъема пузырьков воздуха в зависимости от их размеров. Опыты проводились в стеклянных цилиндрах с внутренним диам. от 2 до 15,2 *см* и высотой 122 *см*. Диаметры пузырьков изменялись от 0,1 до 1,2 *см*. В качестве жидкостей использовались вода, глицерин, диэтиленгликоль и р-р поверхностно-активного агента. Для определения конечной постоянной скорости движения пузырьков воздуха использовались 2 фотоэлемента, установленных друг над другом на определенном расстоянии по высоте стеклянного цилиндра и сблокированных с устройством для автоматич. отсчета времени. Размеры пузырьков определялись по объему газа, собранного под опрокинутым над жидкостью стеклянным сосудом. В результате опытов установлено, что поправочный коэф. на скорость подъема пузырьков воздуха может быть выражен ур-нием: $1/K = U/U_{\infty} = [(1 - d_e/D)/b]^{0,765}$, где K — поправочный коэф.; U — фактич. конечная скорость подъема пузырька, *см/сек.*; U_{∞} — конечная скорость, с которой пузырек воздуха поднимался бы в сосуде с бесконечно большими размерами, *см/сек.*; p_e — эквивалентный диаметр пузырька воздуха, *см*; D — диаметр цилиндра, *см*; b — эмпирич. константа (функция размеров цилиндра и поверхностного натяжения жидкости). Указанная зависимость представлена графически. Кроме того, на основе полученных эксперим. данных построен график, выражающий зависимость между поправочным коэф. и разностью $(1 - d/D)$, где d — так называемый фронтальный диаметр, определяемый по величине проекции пузырька на плоскость, перпендикулярную направлению его движения. Предложенный график позволяет определять поправочный коэф. на скорость подъема пузырька с точностью до 5%, что выше точности, которую можно получить при помощи приведенного ур-ния.

В. Реутский

65248. **Дискуссия по статье: Мухленов И. П., Трабер Д. Г., Румянцева Е. С. «К применению взвешенного слоя катализатора при окислении сернистого газа». Беранек, Клумпар. Ответ авторов.** Хим. пром-сть, 1957, № 1, 42—44

К РЖХим, 1956, 70581.

65249. **Методы испытания пылеуловителей. Асао** (集塵装置の試験方法について. 浅尾剛), 化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20. № 4, 195—198 (японск.)

65250. **Циклоны для классификации твердых частиц, диспергированных в воздушном потоке. Икэмори** (サイクロン型乾式分級器による粉, 粒体の分級. 池森亀鶴), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J., Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 59, № 446, 197—201 (японск.)

65251. **Гидроциклоны для классификации твердых частиц, диспергированных в потоке жидкости. Имаидзуми** (濕式サイクロンによる分級. 今泉常正), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 59, № 446, 202—208 (японск.)

65252. **Гидроциклон. II. Горэнеску** (Hidrociclonul (II). Gorănescu W.), Rev. chim., 1956, 7, № 10, 604—609 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены конструкции отдельных гидроциклонов и соединение их в батареи. Приведены коррозионностойкие материалы, применяемые для изготовления гидроциклонов. Описаны области применения последних. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 25483. Г. Фонарева

65253. **Смешение нефтепродуктов при последовательной перекачке по магистральным трубопроводам. Косенков А. Я.,** Нефт. хозяйство, 1954, № 9, 77—84

В результате рассмотрения теоретич. схемы процесса смешения и выявления факторов, влияющих на этот процесс, выведено дифференциальное ур-ние процесса смешения. Интегрированием этого ур-ния получено уточненное по сравнению с применяемым ур-ние объема смешения: $V_{см}/V_{тр} = A'(L/d)^{-0,4}$, где $V_{см}$ — объем смеси нефтепродуктов; $V_{тр}$ — объем трубопровода; A' — константа; L — длина трубопровода; d — внутренний диаметр трубопровода. Для определения A' в зависимости от определяющих ее физ.-хим. величин проведено лабор. исследование. Изучалось смешение воды с р-ром КОН (1 и 2%), бензина Б-70 с тракторным керосином и других нефтепродуктов и р-ров. Изучение производилось на модели трубопровода, составленного из стеклянных трубок диам. 20 *мм*, общей длиной 40, 60, 80 и 120 *м*. Анализ конц-ий р-ров производился хим. методом, а анализ нефтепродуктов при помощи рефрактометра. В результате проведенного исследования установлено, что константа A' определяется ур-нием: $A' = 51\{0,011 + 0,075[(1/\sqrt[3]{K_{A_2}}) - (1/\sqrt[3]{K_{A_1}})](2300/\mathrm{Re})^{0,765} + \beta[(\gamma_т/\gamma_л) - 1]\}$, коэфф., учитывающий перемешивание нефтепродуктов, различающихся по уд. весу. Ур-ние действительно только для значений конц-ий $K_{A_2} \leqslant 0,1$; $K_{A_1} \geqslant 0,9$, в пределах которых определение объема смеси представляет наибольший практич. интерес (K_{A_1} — средняя конц-ия вытесняемого нефтепродукта в «голове» объема смеси; K_{A_2} то же в конце). В результате сравнения различных методов расчета смешения установлено, что предложенный метод расчета объема смеси нефтепродуктов при последовательной перекачке дает более удовлетворительную сходимость фактич. и расчетных величин по сравнению с ранее предложенными методами.

В. Реутский

65254. **Устройства для получения гомогенных смесей и коллоидные мельницы. Такахома** (T. K. ホモミクサーと T. K. コロイドミルに就いて. 高浜 禎), 山陽技術雜誌, Саньё гидзюцу дзасси, J. Sanyo Assoc. Advanc. Sci. and Engng, 1956, 10, № 2, 11—13 (японск.)

Даны сведения об оборудовании для получения высокодисперсных эмульсий и суспензий, выпускаемом в Японии фирмой «Токусю кика когё кабусики кайся».

М. Гусев

65255. **Определение энергии, необходимой для смешения жидкостей. Эндо** (液攪拌の «sufficient mixing energy» 遠藤一夫), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 4, 175-177 (японск.)

65256. **Уравнение для определения расхода энергии на перемешивание жидкости при одновременном действии мешалки и барботирующего газа. Эндо**

(ガス吹込みを伴う液攪拌消費動力の一表示式. 遠藤一夫), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 7, 384 (японск.)

65257. **Статистический способ определения степени смешения твердых материалов. Эндо, Аяки** (固體混合度の統計的判定. 遠藤一夫, 綾木一夫), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19 № 6, 333—337 (японск.)

Обзор. Библ. 19 назв. М. Гусев

65258. **Процессы смешения и смесительное оборудование. Смешение твердых материалов. Непрерывное смешение. Квиллен** (混合操作並に混合装置. 固體混合, 連續混合 C. S. Quillen), 化學工業, Kагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 4, 333—337 (японск.)

65259. **Теплоотдача при кипении бинарных смесей. Вос** (Warmteoverdracht aan kokende binaire vloeistofmengsels. Vos A. S.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 17, C.9—C.13 (голл.; рез. англ.)

Исследована теплоотдача при кипении бинарных смесей и выявлена зависимость крит. тепловой нагрузки от состава. См. также РЖХим, 1957, 25510.

К. Герцфельд

65260. **Холодильные установки, в которых применяется фреон 22. Фудзиока** (フレオン 22 使用. 低溫用冷凍裝置. 藤岡宏), 冷凍, Рэйто, Refrigeration, 1956, 31, № 341, 93—98 (японск.)

Обзор. М Гусев

65261. **Механизм массопередачи на границе раздела жидкость — жидкость. Часть II. Перемещение органического растворенного вещества между растворителем и водной фазой. Льюис** (The mechanism of mass transfer of solutes across liquid — liquid interfaces. Part. II. The transfer of organic solutes between solvent and aqueous phases. Lewis J. B.), Chem. Engng Sci., 1954, 3, № 6, 260—278 (англ.)

На шести различных органич. тройных системах произведено эксперим. определение общих коэфф. массопередачи ($K_{об}$) и их сравнение со значениями $K_{об}$, найденными из ур-ний для частных пленочных коэфф. при условии, что сопротивление поверхности раздела фаз равно нулю. Отмечено, что наряду с системами, показавшими хорошее совпадение эксперим. и расчетных данных, имеются системы, как напр., этилацетат — вода — ацетон, которые дают завышенные эксперим. результаты по сравнению с расчетными, и системы, дающие заниженные эксперим. данные. Отклонение систем в сторону завышенных результатов объясняется повышенной турбулентностью пограничной поверхности. Заниженное значение получается в результате протекания на поверхности раздела медленной гетерог. р-ции. Предложен метод для определения константы скорости р-ции и для различных т-р подсчитана энергия активации. Указывается, что при отсутствии повышенной турбулентности пограничной поверхности, зная коэфф. массопередачи, можно произвести расчет константы скорости р-ции. Часть 1, см. РЖХим, 1957, 21671. С. Крашенинников

65262. **Механизм массопередачи на границе раздела жидкость — жидкость. Шервуд** (The mechanism of mass transfer of solutes across liquid — liquid interfaces. Sherwood Thomas K.), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 6, 290—292 (англ.)

Приводятся критич. замечания Шервуда об интерпретации результатов исследования массопередачи между двумя перемешиваемыми жидкими фазами. См. предыдущий реферат. В. Коган

65263. **Сравнение экспериментальных данных по коэффициентам массопереноса в пленочных колоннах. Сасаи** (濡壁塔におけるガス側物質移動實驗の比較. 笹井治男), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 8, 459—463 (японск.)

Приведены результаты обработки эксперим. данных различных исследователей по абсорбции, ректификации и испарению. Библ. 41 назв. М. Гусев

65264. **Упрощенный способ определения коэффициента массопередачи в колонне. Сирацука** (塔內物質移動係數測定の簡易化. 城塚), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 5, 211 (японск.)

65265. **Дискуссия о процессах на поверхности фазового контакта. Утияма** (表面更新說についての論爭. 內山久), 化學工學, Kагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 10, 518—523 (японск.)

65266. **Зависимость эффективности насадочной ректификационной колонны от рабочего давления. Гельперин Н. И., Зеленецкий Н. Н.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 91—96

Исследования на системе дифенилоксид — этилсалицилат производились на 2 различных стеклянных лабор. колонках: 1) с внутренним диам. 24 *мм*, заполненной на высоту 45 *мм* стеклянными шариками диам. 10 *мм* и на высоту 100 *мм* — стеклянными спиральками наружным диам. 4 *мм* из нити толщиной 0,5 *мм*; 2) с внутренним диам. 24 *мм*, заполненной на высоту 35 *мм* стеклянными шариками диам. 10 *мм* и на высоту 100 *мм* — стеклянными кольцами размером $4{,}0 \times 4{,}3 \times 1{,}0$ *мм*. Опыты проводились при полном орошении и абс. давл. 2—190 *мм* рт. ст.; скорость пара составляла 50% крит., соответствующей началу захлебывания. Исследования на системе этилбензол — хлорбензол проводились в стеклянной колонне внутренним диам. 30 *мм*, заполненной на высоту 500 *мм* стеклянными кольцами размером $4{,}5 \times 4{,}5 \times 1{,}05$ *мм*, в условиях полного орошения при абс. давл. 20—755 *мм* рт. ст. и при скоростях пара в верхнем сечении, составляющих 10—90% критич. Установлено, что кривые эффективности (зависимость числа теоретич. тарелок от кол-ва орошения) имеют 2 максимума, т. е. не отличаются по своему характеру от таких же кривых, полученных при атмосферном давлении для колонн с насыпной насадкой. С понижением рабочего давления оба максимума смещаются в сторону меньших массовых скоростей пара. Абс. значения максимумов зависят от формы и размеров насадки, геометрич. параметров колонны, свойств смеси и давления. С понижением рабочего давления эффективность насадочной колонны непрерывно увеличивается в возрастающей степени. Ю. Петровский

65267. **Сравнение режимов полного орошения при ректификации многокомпонентных систем в тарельчатых и насадочных колоннах (Термодинамическая теория). Багатуров С. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 65—71

Дано решение ур-ния, определяющего число единиц переноса при ректификации многокомпонентной смеси в насадочной колонне в режиме полного орошения. Использование полученного решения возможно если известны концевые составы 2 каких-либо компонентов системы в обоих продуктах колонны. При этом следует различать два принципиально различных случая: 1) все компоненты исходной смеси присутствуют как в верхнем, так и в нижнем продуктах колонны: ни один из концевых составов не равен нулю; 2) некоторые из компонентов оказываются либо полностью в дистиллате, либо полностью в остатке; их концевые составы в одном из целевых продуктов равны нулю. В 1-м случае число степеней свободы при проектировании $f = 2$ и не зависит от числа n компонентов системы; во 2-м случае f зависит от n. Совместное решение ур-ний, определяющих число единиц переноса и материальные балансы, возможно только методом последовательных приближений. Различный характер процессов в насадочной и тарельчатой колоннах при-

водит к тому, что в режиме полного орошения при прочих равных условиях распределение компонентов между целевыми продуктами разделения оказывается различным. Ю. Петровский

65268. **Ректификация в технике глубокого охлаждения. Аксельрод Л. С.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 101—107

Величина обогащения пара легколетучим компонентом на тарелке ректификационной колонны прямо пропорциональна средней движущей силе процесса массообмена (Δy) и общему коэф. массопередачи (K). Увеличение Δy было достигнуто при переходе к кольцевым тарелкам; при скоростях пара, принятых для ситчатых тарелок, существенное влияние на Δy оказывает пенный унос, который можно значительно снизить созданием сравнительно небольшого сепарационного пространства над тарелкой. Широкие возможности интенсификации работы колонн открывает увеличение K, главным образом за счет возрастания скорости паров (W); установлено, что при неизменном отношении h_s/h_{ws} (где h_s — высота барботируемого слоя жидкости и h_{ws} — статич. сопротивления этого слоя) увеличение W вчетверо приводит к уменьшению локального к. п. д. тарелки на 21—22%. Величина h_s/h_{ws} с увеличением W спачала растет, затем в некотором диапазоне остается постоянной, после чего начинает падать, что сопровождается разрушением пенного слоя и переходом к режиму фонтанирования, связанному с увеличением уноса и снижением Δy. Вплоть до этого момента целесообразно увеличение W. Практически при некотором увеличении расстояния между тарелками можно увеличить W до 0,8 *м/сек*, что не сопровождается заметным возрастанием гидравлич. сопротивления тарелки при условии увеличения доли живого сечения отверстий и выбора соответствующей конструкции тарелки. Исследованиями установлено, что ситчатые тарелки допускают значительные колебания нагрузки (в 2 раза и более) и перекосы при монтаже, достигающие 10 *мм* при диаметре тарелки 2,5—3 *м*; при наличии в колонне миним. потока пара жидкость удерживается на ситчатых тарелках, а накопление ее на сухих тарелках происходит за 3—6 мин. (в воздухоразделительных аппаратах). Для крупных воздухоразделительных аппаратов применяются многозаходные кольцевые тарелки, обеспечивающие равномерность работы всей поверхности и к. п. д. в пределах 0,6—0,8. Возможно широкое применение противоточных ситчатых и решетчатых тарелок. Ю. Петровский

65269. **Скорость в точке предельной нагрузки насадочной колонны. Фудзита** (充塡塔のローディング速度. 藤田重文). 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 1, 35 (японск.)

На полулогарифмич. графике приведены кривые, характеризующие предельные нагрузки для насадки из колец Рашига и седел различного размера. М. Гусев

65270. **Изменение распределения компонентов в ректификационной колонне при изменении состава поступающей смеси. Камэи, Такамацу, Ясуниси, Мацумото** (原料組成の變動に伴う精溜塔内の組成分布の正隱. 井 三郎, 高松武一郎, 安西晟, 松本化三), 京都大學 工學研究所 彙報 Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 43—44 (японск.)

65271. **Балансирование ректификационных колонн. Харберт** (Is your distillation column in balance? Harbert W. D.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 11, 151—159 (англ.)

Обсуждается понятие «балансированной» непрерывно действующей колонны (К), под которой имеется в виду К, работающая при таких условиях, когда кол-ва исходной смеси и отбираемых кубовой жидкости и дистиллята соответствуют получению последних в виде практически чистых компонентов. Указывается, что при заданном расходе и составе исходной смеси К имеет только одно состояние, отвечающее условиям баланса. В зависимости от требований к чистоте дистиллата и кубовой жидкости в производственных условиях приходится допускать отклонения от состояния баланса в ту или другую сторону, чтобы компенсировать колебание параметров рабочего режима. Чем ближе требуемые условия работы отвечают «балансированной» К, тем больше относительное влияние колебаний параметров рабочего режима. Обсуждается влияние колебаний различных факторов на условия работы ректификационных К. Указывается, что для компенсации колебаний параметров рабочего режима (расхода и давления греющего пара, т-ры, состава и расхода исходной смеси, давления в К и др.) необходимо несколько увеличивать число тарелок в укрепляющей и исчерпывающей частях К, против получающегося по расчету, в соответствии с характеристикой регулирующих приборов. Описываются 3 схемы автоматич. регулирования «балансированной» К. Во всех схемах предусматривается регулирование постоянства расхода исходной смеси. Отбор дистиллата и кубовой жидкости регулируется по уровням в приемнике дистиллата и в кубе. По первой схеме регулирование расхода греющего пара производится по т-ре в середине исчерпывающей части К. Расход флегмы поддерживается постоянным. По второй схеме предусматривается регулирование постоянства расхода греющего пара, а расход флегмы регулируется по т-ре в средней части укрепляющей и исчерпывающей К. Третья схема предусматривает регулирование ректификационной установки, состоящей из отдельных исчерпывающей и укрепляющей К с промежуточными буферными резервуарами для пара, покидающего нижнюю часть К, и для жидкости, стекающей с верхней части К. Схема регулирования аналогична первой схеме, но дополнительно предусматривается регулирование постоянства кол-в жидкости и пара, поступающих из одной К в другую. В. Коган

65272. **Непрерывная ректификация. IV. Многокомпонентные жидкости (расчет тарелок по методу Льюиса — Матесона). Коимбра** (Retificação contínua. IV. Multicomponentes. (Cálculo de prato a prato pelo método de Lewis — Matheson), Coimbra Alberto L.), Ingenharia e quím., 1956, 8, № 3, 12—21 (порт.)
Пред. сообщ. см. РЖХим, 1957, 21674. Е. Стефановская

65273. **Решетчатые тарелки и их сопоставление с другими типами барботажных тарелок и насадок ректификационных колонн. Аэров М. Э., Быстрова Т. А.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 1, 97—101

В результате исследований решетчатых тарелок без переливных устройств типа «турбогрид» (см. РЖХим, 1955, 28102; 1956, 21441) установлено, что наиболее целесообразная ширина щелей 3—4 *мм*: более узкие щели осложняют изготовление тарелки, а более широкие — ограничивают область устойчивой работы и снижают к. п. д. вследствие уменьшения межфазовой контактной поверхности. Рекомендуемая доля живого сечения составляет 18—20%; увеличение ее до 30% допустимо для непенящихся жидкостей. При ректификации смеси $CCl_4 - C_6H_6$ в опытной колонне диам. 100 *мм* с 45 тарелками, расположенными через 165 *мм* и имеющими щели шириной 3 *мм*, свободное сечение 18,5%, был достигнут к. п. д. тарелки, равный 0,85; высота слоя чистой жидкости при этом составляла 30 *мм*, что и рекомендуется для других тарелок. При выборе надлежащего расстояния между тарелками в соответствии со сделанными рекомендациями интервал устой-

чивой работы колонны с решетчатыми тарелками охватывает 4-кратные изменения скорости пара. Испытания производственной колонны диам. 400 *мм* с 42 решетчатыми тарелками, примененной для разделения этан-этиленовой фракции под давл. 19—25 *кг/см²*, показали, что по всем своим показателям эта колонна не уступает другим наиболее эффективным. На ряде предприятий пром-сти синтетич. спирта и каучука производится установка колонн с решетчатыми тарелками диам. до 2 *м*. Ю. Петровский

65274. **Тарелки Киттеля. Поллард** (The Kittel plate. Pollard B.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 1, 69—75 (англ.)

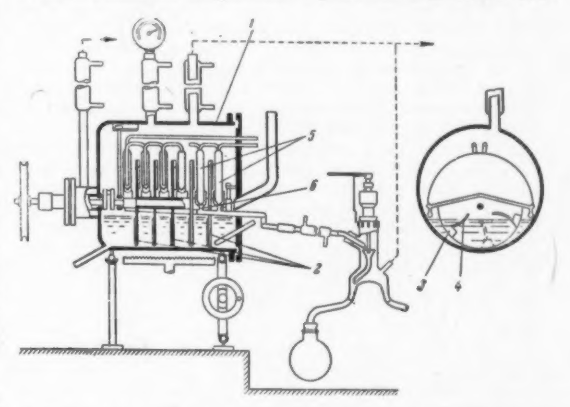
Рассмотрено действие тарелки (Т) для контактирования газа или пара с жидкостью, предложенной Киттелем (РЖХим, 1954, 12229; 1956, 27985). Помимо основной конструкции, применяются 2 ее модификации. 1. Для вакуумных ректификационных колонн, работающих при относительно малых расходах жидкости и больших потоках пара, между двумя смежными решетками размещается слой колец Рашига, увеличивающий удерживающую способность сдвоенной Т и устраняющий возможность разрушения пленки жидкости и ухудшения условий взаимодействия; между сдвоенными Т располагается сепарирующая решетка с отверстиями бо́льшими, чем в основных решетках на Т. При этом возможно получение больших скоростей пара, сохранение высокой эффективности Т и небольшого ее сопротивления. 2. Для колонн, в которых газовый поток мал и не может обеспечить нужного направления движения жидкости, применяются многоугольные Т Киттеля со спец. перегородками, придающими жидкости направленное движение. Описано применение Т Киттеля в колонне для очистки 20 800 *м³/час* коксового газа от NH_3 и H_2S при атмосферном давлении промывкой водой. Объем абсорбционной аппаратуры, которая раньше состояла из колонн с деревянной хордовой насадкой, а затем из барботажного абсорбера с колпачковыми Т, уменьшился в несколько раз, расход воды сократился на 13%, степень извлечения H_2S возросла с 15 до 57%, а степень извлечения NH_3 составила 99,8%; потеря напора равна 300 *мм* вод. ст. Приведены результаты сравнительных испытаний вакуумной ректификационной колонны с колпачковыми Т и Т Киттеля. Ректифицировалась смесь *о*-хлортолуола и *n*-хлортолуола в условиях полного возврата орошения при давл. 30—40 *мм* рт. ст. Установлено, что с Т Киттеля производительность колонны вдвое выше, сопротивление в 3—4 раза меньше, а к. п. д. Т близок к 0,9. Сообщено о результатах замены колец Рашига (высота слоя 11 *м*) многоугольными Т Киттеля (42 шт.) в колонне диам. 2 *м* для отмывки CO_2 под давл. 27 *ати* из 13 500 *нм³/час* газа, содержащего 29% CO_2. При том же содержании CO_2 в отходящем газе (1,8%) расход воды сократился на 24%, что уменьшило мощность насосов на 330 *квт*. Стоимость Т Киттеля на 25—50% меньше, чем колпачковых. Ю. Петровский

65275. **Теория непрерывной молекулярной дистилляции. Руккенштейн** (Teoria distilării moleculare continue. Ruckenstein E.), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 5, 641—647 (рум.; рез. русск., франц.)

Для случая непрерывной молекулярной дистилляции выводится соотношение, связывающее мол. расход компонента с расстоянием от места поступления жидкости на нагретую поверхность. Б. Брук

65276. **Молекулярная дистилляция и ее применение в технике. Кречмар, Пикте** (Die Molekulardestillation und ihre Anwendung in der Technik. Kretchmar Gustave, Pictet Jacques), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 1, 16—19 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны аппараты для молекулярной дистилляции, отличающиеся тем, что дистиллируемая жидкость (Ж), находящаяся внутри корпуса *1*, распределяется в виде пленки на поверхности вращающихся дисков *2*, частично погруженных в Ж. С обеих сторон на *2* имеются чашечки *3* и желобки *4*, направляющие Ж от периферии к центру *2*. Между *2* установлены холодильники *5*. Стекающий с них по желобам *6* конденсат отводится в приемники дистиллата. Аппарат может работать периодически и непрерывно. Кол-во образующегося дистиллата возрастает с увеличением числа оборотов *n* до максимума, выше которого производительность остается постоянной. Для дисков диам. 200 *мм* оптимальное $n = 40$ об/мин. Описываемые типы аппаратов в зависимости от т-ры дистилляции (150—320°) отличаются способом нагревания: нагревание газом или электронагревание через стенки корпуса *1*; нагревание теплоносителем, циркулирующим внутри *2*. В качестве примера описывается процесс разделения полиэтиленгликолей с общей ф-лой $HOCH_2(CH_2OCH_2)x$-CH_2OH. В. Коган



65277. **Успехи в области высоковакуумных процессов. Молекулярная дистилляция. Камива** (高眞空操作の進展主としてその典型である分子蒸溜法について. 上羽創), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 7, № 8, 57—60 (японск.)

Обзор. Библ. 48 назв. М. Гусев

65278. **Абсорбция газов. Фудзита** (ガス吸收. 藤田重文), 化學工業), Когаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 8, 57—60 (японск.)

Дано изложение лекции автора, в которой приводятся сведения о выборе абсорбционного оборудования, величине поверхности контакта фаз, коэф. массопередачи и процессах абсорбции газов, сопровождающихся выделением тепла. М. Гусев

65279. **Кинетика барботажной абсорбции. Утияма** (氣泡化吸收機構について. 內山久), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 3, 136—140 (японск.)

См. РЖХим, 1956, 15026.

65280. **Установка для непрерывной экстракции масел.**— (油脂連續抽出プラント), 日本機械學會誌, Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1956, 59, № 446, 251—253 (японск.)

65281. **Рабочие характеристики центробежного экстрактора. Джейкобсен, Бейер** (Operating characteristics of a centrifugal extractor. Jacobsen F. M., Beyer G. H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 3, 283—289 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 10632.

65282. **Исследование сушки под вакуумом. Часть I. Камэи, Кирихидэ, Оканэ, Ямамото** (眞空

乾燥の研究. 第1報. 龜井三郎, 桐栄良三, 岡根敏夫, 山本博久), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng, Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, Сент., 52 (японск.)

Описана установка, снабженная электрич. нагревательным устройством и приспособлением для взвешивания высушиваемого материала. Результаты опытов даны в виде графич. зависимости скорости сушки и т-ры высушиваемого материала от его влажности.

М. Гусев

65283. **Сушка твердых материалов. Часть IV. Сублимация чистого льда. Часть V. Вымораживание глины и вакуумсушка влажной глины. Стрикленд-Констабл, Брус. Часть VI. Сушка пористых гранулированных материалов. Корбен, Ньюитт. Часть VII. Сушка методом теплопроводности. Кинг, Ньюитт** (The mechanism of drying of solids. Part IV: The sublimation of pure ice. Part V: Freeze drying of clay and vacuum drying of wet clay. Strickland-Constable R. F., Bruce E. W. Part VI: The drying characteristics of porous granular materia. Corben R. W., Newitt D. M. Part VII: Drying with heat transfer by conduction. King A. R., Newitt D. M.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1954, **32**, № 3, 192—198, I, II, III bef. 53; 199—203; 1955, **33**, № 1, 52—63, № 1, 64—71 (англ.)

IV. Описаны опыты по определению скорости сублимации льда при т-рах от —55 до —50°, при которых средний свободный пробег молекул мал по сравнению с расстоянием между поверхностями сублимации и конденсации.

Г. Фонарева

V. Исследовалось испарение влаги с наружной поверхности мерзлой глины в вакууме. Процесс испарения влаги состоит в том, что поверхность льда постепенно уходит вглубь, освобождая при этом слой сухой глины, через который диффундирует водяной пар, удаляющийся затем с поверхности глины. Скорость сушки глины зависит от скорости удаления водяного пара с поверхности, которая прямо пропорциональна квадрату упругости пара льда на поверхности, с которой удаляется пар, и обратно пропорциональна толщине слоя сухой глины. Эта зависимость соответствует закономерностям прохождения газа через пористое твердое тело: $A = k'P^2/L'$, где A — кол-во газа, прошедшего через пористое тело; $k' = Md^2/(64\eta RT)$; d — диаметр капилляров; L' — длина капилляров; η — вязкость газа; P — избыточное давление. Сушка до содержания воды в глине 21% происходит с постоянной скоростью при условии постоянной подачи тепла к высушиваемой глине. Скорость сушки начинает постепенно падать при влажности $< 21\%$.

Л. Плотников

VI. Изучен процесс сушки гранулированных пористых материалов (ГПМ): керамики и силикагеля, для которых размер пор составлял от 0,004 (для силикагеля) ÷ 100 μ, размер гранул 140—1030 μ. Насыщение ГПМ влагой производилось (после длительной их откачки) путем погружения в холодную, не содержащую воздуха дистилл. воду; после этого ГПМ помещались в цилиндрич. коробки диам. 52,4 *мм* и высотой 20 и 50 *мм*, выполненные из влагонепроницаемого изоляционного материала, где уплотнялись встряхиванием до образования плотного слоя. Коробки помещались в канал сечением 150 × 150 *мм*, через который продувался воздух со скоростью 3,65 *м/сек* (т-ра воздуха по сухому термометру 71°, по влажному термометру 32°). В слое ГПМ в различных по высоте точках размещались медно-константановые термопары. Производились наблюдения за изменением содержания и распределения влаги в образцах ГПМ. Кривые скорости сушки строились способом графич. дифференцирования. Анализ опытных данных показывает, что они хорошо согласуются с капиллярной теорией сушки: миграция влаги к поверхности определяется поверхностным натяжением, гравитационными силами и силами трения, действующими на влагу, находящуюся в порах и пустотах между гранулами. Форма кривых скорости сушки для ГПМ отличается от таковой для непористых (капиллярное действие). Скорость сушки в период постоянной скорости выше для ГПМ: после достижения крит. влагосодержания наступает сравнительно короткий период очень быстрого падения скорости сушки, а вслед за тем — медленное уменьшение ее. Отмечено различие в распределении влаги в образцах ГПМ и непористых материалов.

VII. Изучен процесс сушки гранулированного непористого материала на металлич. плите. В этих условиях в слое материала возникает температурный градиент, меняющийся по мере изменения влагосодержания. Опыты выполнены со стеклянными шариками средним диам. 195 μ; для выявления влияния теплопроводности материала проделаны опыты с Al- и Pb-дробью. Материал помещался в цилиндрич. открытую сверху камеру с внутренним диам. 75 *мм* и высотой 75 *мм*; камера имела двойные стальные посеребреные стенки, между которыми создавалось разрежение. Днище камеры обогревалось радиационным нагревателем мощностью 0,25 *квт*; т-ра днища измерялась термопарой. В слое материала размещены 4 термопары в различных по высоте точках. Предусмотрена возможность определения распределения влаги в материале. Детальное описание установки дано ранее (см. Pearse J. F., Oliver T. R., Newitt D. M., Trans. Instn Chem. Engrs, 1949, 27, 1). Опыты проводились при т-ре поверхности нагревательной плиты 49, 65, 74 и 82°. Установлены периоды: быстрого нарастания скорости сушки (СС) до ее максим. значения; кажущейся постоянной СС, на протяжении которого происходит медленное уменьшение СС по линейному закону; первого уменьшения СС, характеризующегося быстрым падением СС; второго (короткого периода) медленного уменьшения СС вплоть до полного высушивания материала. Отмечено влияние распределения т-ры и влаги по толщине слоя материала на СС. Для выявления влияния скорости воздуха она изменялась с 1,8 до 6,1 *м/сек*; при этом т-ра воздуха по сухому термометру составляла 32,2°, по влажному термометру 21,1°. В период кажущейся постоянной СС отмечено существенное ее увеличение с повышением скорости воздуха; в период уменьшения СС, когда она определяется диффузионными процессами, скорость воздуха не влияет на СС. Для интенсификации сушки на первых ее этапах целесообразно поддерживать высокие т-ры греющей плиты и воздуха, а также направлять воздух с большой скоростью. Ю. Петровский

65284. **Расчет реакторов для проведения каталитических процессов. Сироцука** (觸媒反應裝置の設計 城 正), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 4 19—22 (японск.)

Приведены методы расчета реакционных колонн в случае, когда т-ра изменяется только в направлении оси колонны, а также при условии, что т-ра изменяется как в осевом, так и в радиальном направлениях.

М. Гусев

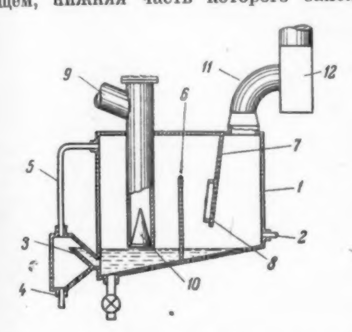
65285. **Метод нахождения уравнения скорости при расчете реакторов. II. Реакции в гетерогенной системе. Рассмотрение примеров. Отакэ, Кэякида** (反 裝置設計のための速度式の求め方, II. 異相系反應(補遺). 例題解說. 大竹傳雄, 欅田榮一), 化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 3, 126—130 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 11827.

65286 К. Общая теплотехника. Вып. 2. Термодинамика паров. **Власов В. И., Чеченкин А. В.** Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. М., 1957, 72 стр., илл.

65287 П. Метод и аппарат для очистки или охлаждения промышленных газов жидкостями (Method and apparatus for cleaning and/or cooling industrial gases) [Consolidated mining & Smelting Co. of Canada, Ltd]. Англ. пат. 728889, 27.04.55

Аппарат состоит из резервуара *1* с наклонным днищем, нижняя часть которого заполнена жидкостью, поступающей через штуцер *2*. Постоянный уровень жидкости поддерживается при помощи спец. переливной трубы *3*. Штуцер *4* служит для вывода жидкости из *1*. Для выравнивания давлений газа в основной и разгрузочной камерах аппарат снабжен трубкой *5*. Основная камера снабжена двумя перегородками *6* и *7*, служащими для изменения направления движения газа в аппарате и для уменьшения брызгоуноса. Нижняя часть *6*, погруженная в жидкость, перфорирована. *7* снабжена спец. отбойником *8*, улучшающим отделение от газа частичек жидкости. Очищаемый или охлаждаемый газ поступает в аппарат по трубопроводу *9*, на нижнем конце которого смонтирован конич. клапан *10*, и выходит из него по трубопроводу *11*. Перемещение газа может осуществляться при помощи вентилятора *12*. Отмечается, что ряд таких аппаратов можно соединить в каскад и применять для выделения из жидкости растворенных в ней газов. С. Крашенинников

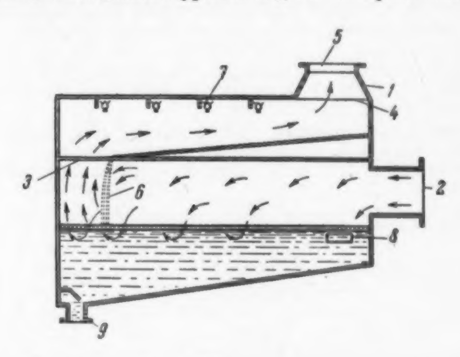


65288 П. Устройство для регулирования величины фильтрующей поверхности в патронных фильтрах для отделения капелек жидкости от газа (Dispositif de réglage d'une surface filtrante pour séparer les brouillards liquides contenus dans les gaz) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1112664, 16.03.56

В цилиндрич. фильтре с вертикальными патронами величина фильтрующей поверхности уменьшается или увеличивается путем соответствующего поднятия или понижения уровня жидкости в пространстве между патронами. Изменение уровня жидкости достигается посредством регулирования степени открытия вентиля на выводном трубопроводе вручную или автоматически в зависимости от кол-ва поступающего газа или его давления. Г. Мариенгоф

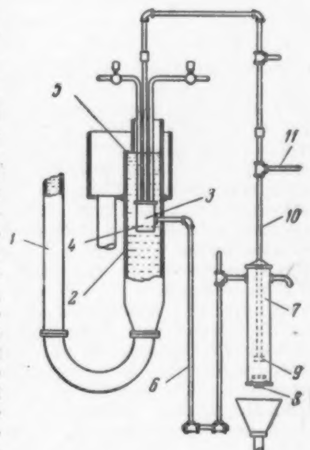
65289 П. Промывка газов (Washing of gas) [National Carbonising Co., Ltd]. Англ. пат. 732244, 22.06.55

Промыватель представляет собой сосуд *1* с наклонным днищем, заполненный до определенного уровня водой. Штуцер *2* для подачи промываемого газа расположен над уровнем воды. Вошедший в промыватель газ попадает под корытообразную перегородку *3*, проходящую вдоль всего аппарата. Своими краями, выполненными в виде зубцов, перегородка погружена в воду. Над *3* проходит отражательная тарелка *4*. Газ, направляясь к выходному штуцеру *5*, должен пройти вдоль всего аппарата и пересечь спадающую водяную пленку *6*, образующуюся при стекании воды с *4*. На *4* вода попадает через спец. распылители *7*. Для поддержания постоянного уровня воды в аппарате имеется переточная труба *8*. Шлам выводится из аппарата через штуцер *9*. С. Крашенинников



65290 П. Определение фильтруемости суспензий. **Мейерс** (Filterability testing of suspensions of solids in a liquid. **Meyers Sidney E.**) [Wood Conversion Co.]. Пат. США 2734378, 14.02.56

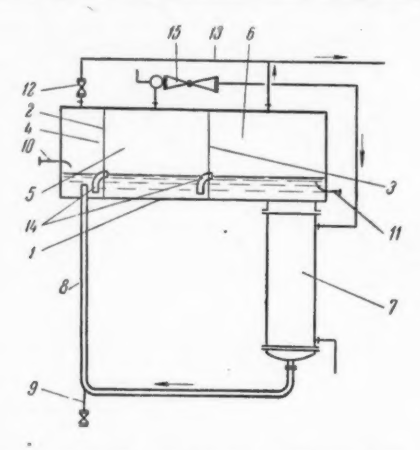
Часть фильтруемой суспензии по трубопроводу *1* направляется в прибор *2* с постоянной скоростью, достаточной для предотвращения осаждения твердых частиц. В *2* установлен фильтровальный патрон *3* с металлич. сеткой *4*. Под давлением гидростатич. столба суспензии, высота которого определяется положением переливного устройства 5, предназначенного для удаления избыточного кол-ва суспензии из *2*, фильтрат сквозь *4* поступает в *3*, откуда он по трубе *6* направляется в прибор *7*, причем осадок задерживается на *4*. В дне прибора *7*, имеется отверстие *8*, размер которого рассчитан таким образом, чтобы в начальный момент фильтрации скорость поступления фильтрата в *7* была больше скорости его вытекания из *7*, поэтому в начале фильтрации уровень фильтрата в *7* быстро повышается и закрывает отверстие колокола *9*, под который по трубе *10* непрерывно поступает сжатый воздух постоянного давления (пока колокол остается открытым воздух уходит через патрубок в верхней части *7* и давление в *10* не поднимается). В результате этого давление в *10* увеличивается, причем скорость этого увеличения пропорциональна скорости фильтрации. Давление в *10* регистрируется самопишущим прибором, присоединенным к патрубку *11*. По мере увеличения сопротивления фильтрации вследствие накопления осадка на *4* скорость поступления фильтрата в *7* уменьшается, уровень его понижается и давление в *10* падает. При начале падения давления в *10* в *3* автоматически производится отдувка осадка,



после чего туда подается вода для промывки *4* и цикл повторяется снова. Длительность каждого цикла 15 мин. В. Реутский

65291 П. Способ и устройство для выпаривания растворов солей. Беренс, Эбнер (Verfahren und Vorrichtung zum Eindampfen von Flüssigkeiten, insbesondere salzhaltiger Losungen. Behrens Hans, Ebner Karl) [Fa. Rud. Otto Meyer]. Пат. ФРГ 924027, 24.02.55

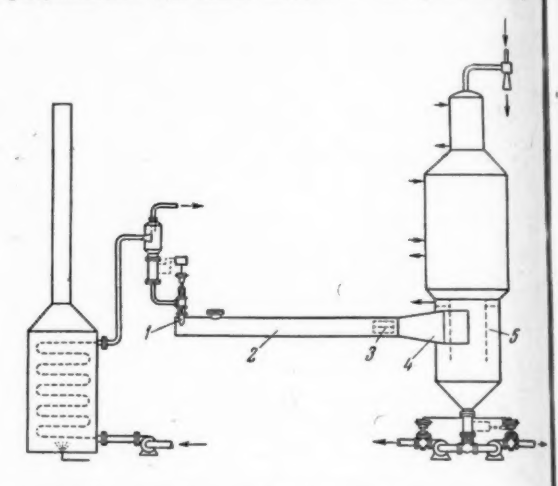
Выпарной аппарат, работающий под вакуумом, имеет корпус *1*, разделенный перегородками *2* и *3* на отделения *4*, *5* и *6*. К нижней части *6* присоединена



греющая камера *7*, соединенная трубопроводом *8* с *4*. Для передачи р-ра из *6* в *4* по трубе *9* в *8* подается регулируемое кол-во воздуха. Исходный р-р подается в *4* по трубе *10* и отводится из *6* по трубе *11*. Нагретый в *7* р-р, напр. до 54°, незначительно (на 0.1—0,3°) охлаждается в *4* за счет испарения, обусловленного наличием воздуха, скорость удаления которого регулируется вентилем *12*. Из *4* воздух по трубе *13* направляется в конденсатор смешения. Р-р из *4* перетекает по переточной трубе *14* в *5* и в результате самоиспарения охлаждается примерно на 2°, а затем с т-рой 51,9° перетекает по *14* в *6*, где при дальнейшем самоиспарении охлаждается до 50° и с этой т-рой отводится. Образующийся в *5* пар отсасывается пароструйным насосом *15*. Выходящий из *15* пар с т-рой $\sim$ 62° подается в качестве теплоносителя в *7*. Из *6* пар также отводится в конденсатор. В. Коган

65292 П. Метод мгновенного испарения и аппарат для его осуществления. Лоуман, Хьюз, Нельсон (Flash vaporizing method and apparatus. Lowman Malden C., Jr, Hughes Richard R., Nelson Arthur W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2726198, 6.12.55

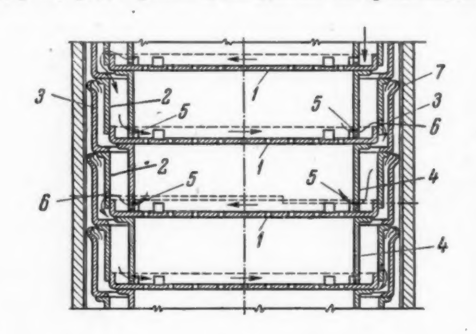
Предложен аппарат для мгновенного испарения жидкой смеси компонентов с различными т-рами кипения с последующим разделением паровой и жидкой фазы в центробежном сепараторе. Нагретая до необходимой т-ры жидкая смесь через патрубок *1* поступает тангенциально в слегка наклонную трубу *2*, давление в которой несколько ниже, а поперечное сечение значительно больше, чем в *1*. При этом происходит мгновенное испарение жидкой смеси с образованием взвеси капелек жидкости в паровой фазе. Для достижения равновесия между паровой и жидкой фазой необходимо, чтобы отношение длины *2* к диаметру было $\geqslant$ 10. В процессе винтообразного перемещения паро-жидкостной смеси по *2* происходит частичное укрупнение капелек путем их взаимного сливания. Взвесь с укрупненными капельками через устройство *3*, в котором происходит преобразование вращательного движения потока в поступательное,



и через переходный патрубок *4* входит тангенциально в центробежный сепаратор *5*, где происходит разделение жидкой и паровой фаз. Метод может быть использован для разделения компонентов, содержащихся в кубовых остатках нефти. В. Реутский

65293 П. Контактные колонны. Кюни-Ритман, Кюни (Contact columns. Kühni-Rietmann M. O., Kühni F. H.). Англ. пат. 725268, 2.03.55

Колонна для контактирования жидкостей и газов содержит ряд тарелок *1*, каждая из которых имеет две



кольцевые цилиндрич. перегородки: нижнюю *2*, примыкающую непосредственно к *1*, и верхнюю *3* большего диаметра, примыкающую к *2*. К нижней плоскости *1* также крепится цилиндрич. опорная перегородка *4*, опирающаяся на верхнюю плоскость нижележащей тарелки и фиксирующая расстояние между *1*. Жидкость с вышележащей тарелки через отверстие *5* в *4* попадает на нижележащую и движется по ней, взаимодействуя с поднимающимся газом, удаляясь через отверстие *6*, определяющее уровень жидкости на *1*. Жидкость из *6* попадает в кольцевой зазор между *2* и *4*, а затем через *5* в *4* — на нижележащую тарелку, по которой движется в противоположном направлении. Уплотнение тарелок достигается пружинящей кромкой перегородок *3*, которая прижимается

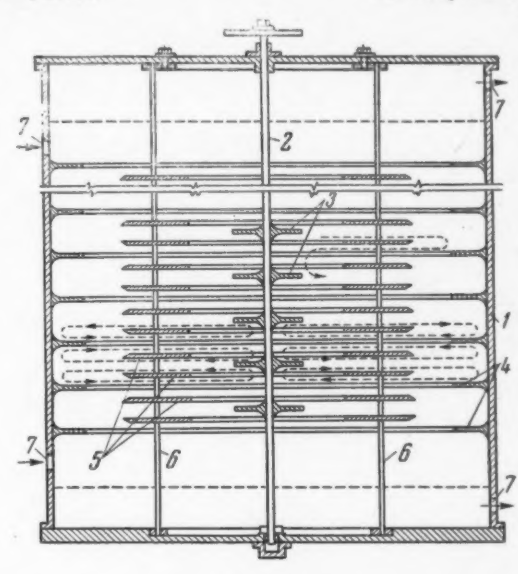
к внутренней поверхности цилиндрич. корпуса 7 колонны. Ю. Петровский

65294 П. Контактная колонна со щелевыми тарелками (Spray grid tray contacting column) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 734458, 3.08.55

Описываются устройства для ввода жидкости и газа в колонну со щелевыми тарелками, а также для вывода жидкости и газа из такой колонны. Особенностью щелевых тарелок, образованных рядом узких металлич. полосок, расположенных с определенным зазором на каркасе, является использование одних и тех же щелевидных отверстий для прохода жидкости и газа, вследствие чего отсутствуют переточные стаканы, гидравлич. затворы и т. п. Жидкость вводится в кольцевой зазор, образованный цилиндрич. стаканом *1* и корпусом *2* колонны, заполняет его, переливается через верхний край *1* и распределяется по тарелке через отверстия в плоском днище *3* стакана. Для вывода жидкости рабочая часть тарелки *4* с отверстиями размещается в цилиндрич. стакане *5*, связанном с *2* кольцевой глухой перегородкой *6*; часть жидкости с *4* переливается через края *5* в кольцевой зазор и выводится оттуда через штуцеры *7*, а остальная жидкость через отверстия в *4* течет вниз. Для отбора газа служат открытые снизу желоба *8*, связанные с коллектором *9*, на выходе из которого заслонка *10* используется для регулирования величины отбора. Ввод газа производится непосредственно под тарелку *11* по трубе *12* с устройством *13*, равномерно распределяющим поток газа по сечению колонны. Ю. Петровский

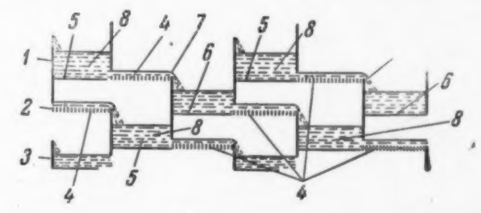
65295 П. Контактный аппарат с вращающимися дисками. Реман, Питерс (Contact apparatus with rotating discs. Reman Gerrit Hendrik, Pieters Willem Johan) [Shell Development Co.]. Пат. США 2729545, 3.01.56

Аппарат для контактирования несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей, а также жидкостей с газами или тонкодисперсными твердыми частицами, состоит из вертикального цилиндрич. кожуха *1*, по оси которого проходит вал *2* с плоскими дисками *3*; на внутренней поверхности кожуха *1* расположен ряд кольцевых перегородок *4*. В пространстве между *3* и *4* размещены дополнительные направляющие перегородки *5* в виде плоских колец, которые закреплены на вертикальных стержнях *6*. При диаметре кожуха $D > 0{,}5$ *м* целесообразно соблюдать следующие соотношения основных размеров: $d_2 < d_1$; $D/d_2 > 5$; $(2 + 2{,}5\ D) \leqslant (D/H) \leqslant (5 + 7{,}5\ D)$; $D/H > 8$, где d_1 — диаметр отверстия в перегородках *4*; d_2 — диаметр дисков *3*; H — расстояние по вертикали между смежными перегородками *4* (все размеры в *м*). При соблюдении указанных соотношений упрощается балансировка вала, так как не возникают большие центробежные силы, и обеспечивается эффективное контактирование взаимодействующих фаз, для ввода и вывода которых служат отверстия *7*. Движение фаз может быть противоточным или прямоточным. См. также РЖХим, 1957, 17980. Ю. Петровский



65296 П. Аппарат для процессов физического и химического обмена между газами и жидкостями. (Apparatus for physical and chemical exchange processes between gases and liquids) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 734258, 27.07.55

В колонне для контактирования движущихся противотоком газа и жидкости расположены горизонтальные ступенчатые тарелки *1*, *2* и *3*, имеющие перфорированные *4* и неперфорированные *5* и *6* части. Для поддержания определенного уровня жидкости на *4* последние снабжены переливными порогами *7*, продолжение которых образует на нижележащих тарелках гидравлич. затворы *8*. Части *4*, *5* и *6* могут иметь форму секторов или колец. В последнем случае жидкость движется попеременно от периферии к центру и наоборот. При больших объемных расходах жидкости и газа тарелки могут работать без *7* и *8*. В. Коган



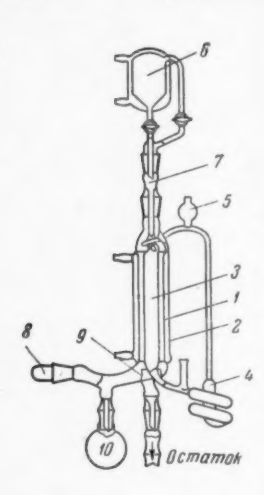
65297 П. Насадка для контактирования паров и газов с жидкостями (Packings for vapour-liquid and gas-liquid contacting systems) [United Kingdom Atomic Energy Authority]. Англ. пат. 734874, 10.08.55

Насадка для колонн образуется из наложенных один на другой перфорированных листов с отверстиями спец. формы. Смежные листы сдвинуты один относительно другого на расстояние, сооответствующее половине шага между отверстиями. Ю. Петровский

65298 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Веннер, Ванке (Apparatur zur Molekulardestil-

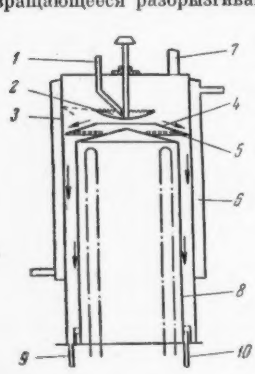
lation. Venner Harry, Wanke Gerhard). Пат. ГДР 12541, 2.01.57

Внутри вертикального цилиндрич. корпуса *1*, снабженного охлаждающей рубашкой *2*, расположен нагреватель *3*, подвод тепла к которому производится от выведенного за пределы *1* термосифона *4*, снабженного сосудом *5* для компенсации расширения теплоносителя. В верхней части *3* снабжен змеевиком для компенсации термич. напряжений. Исходная жидкая смесь подается из резервуара *6* в распределительное устройство *7*, обеспечивающее распределение жидкости на поверхности *3* в виде пленки. *7* имеет центральное отверстие, из которого жидкость поступает на расположенные по периферии на нижнем конце *7* патрубки с маленькими отверстиями. *7* и *3* устанавливаются соосно. Все части аппарата соединяются на шлифах. Аппарат сообщается с вакуумным устройством через штуцер *8*. С помощью спец. перегородки *9* конденсат, образующийся на охлаждаемых стенках, направляется в приемник *10*, а остаток поступает в спец. приемник или направляется для дальнейшего разделения. Ход процесса регулируется путем изменения расхода исходной смеси и интенсивности нагрева *4*, контролируемой путем измерения перепада т-р греющей жидкости. В. Коган



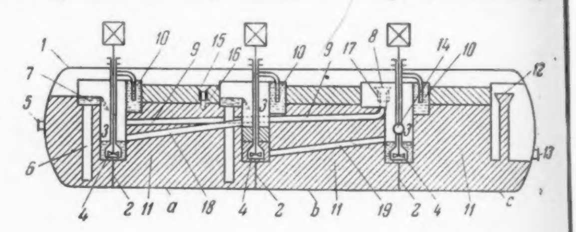
65299 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Хатия (分子蒸溜裝置. 蜂谷謙一) [東洋精機株式會社 Тоё сэйки кабусики кайся]. Японск. пат. 821, 18.02.54

Дистиллируемая жидкость по трубе *1* поступает на вращающееся разбрызгивающее устройство *2* с зубчатыми краями, при помощи которого она отбрасывается на цилиндрич. стенку *3*. Жидкость отражается от *3* и падает на конич. зонт *4* с прорезями *5*. С поверхности зонта *4* сквозь *5* жидкость вновь поступает на *3* и стекает по ней в виде пленки, которая нагревается теплоносителем, циркулирующим в рубашке *6*. При нагревании и разрежении, достигаемом присоединением аппарата к источнику вакуума посредством трубопровода *7*, молекулы легкокипящего компонента поступают на цилиндрич. стенку *8*, охлаждаемую внутри воздухом. Легкокипящий компонент конденсируется на *8*, стекает по ней в виде пленки и отводится из аппарата по трубке *10*. Труднокипящий компонент собирается в нижней части аппарата и удаляется из него по трубке *9*. В. Зломанов



65300 П. Способ и устройство для непрерывной противоточной экстракции в системе жидкость — жидкость. Эйзенлор, Яуэрник, Корт, Гебхардт (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Gegenstrom-Extraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten. Eisenlohr Heinz, Jauernik Rudolf, Kohrt Hans—Ulrich, Gebhardt Karl) [Lurgi Ges. für Wärmetechnik m.b.H.]. Пат. ГДР 12480, 22.12.56

В резервуаре *1* расположены ступени экстракции *a*, *b* и *c*, отделенные друг от друга перегородками *2*. В верхней части *2* установлены камеры смешения *3*,



в которых перемешивание производится с помощью циркуляционных насосов *4*. Тяжелая жидкость (ТЖ) подается в *1* через штуцер *5* и по трубе *6* через перелив *7* поступает в *3*, куда легкая жидкость (ЛЖ) поступает из следующей ступени с помощью воронки *8* и трубы *9*. Смесь жидкостей, получающаяся в *3*, подается *4* в приемный карман *10* и через отверстия в стенках кармана *10* поступает в сепарационное пространство *11*. В каждую ступень ТЖ поступает из предыдущей, а ЛЖ из последующей ступени аналогично тому, как это описано для ступени *a*. ТЖ отводится из аппарата через перелив *12* и штуцер *13*. Исходная ЛЖ подается в *3* последней ступени по трубе *14* и отводится из *11* первой ступени с помощью воронки *15* и трубы *16*. Отличительной особенностью аппарата является то, что уровни жидкости в *11* и в *3* не зависят друг от друга. Уровень жидкости в *3* изменяется с изменением расходов ЛЖ и ТЖ. Положение границы раздела фаз в *11* зависит от высоты верхних кромок *7* и *8*. Для обеспечения возможности изменения границы раздела фаз *8* устанавливаются в резьбовых втулках *17*. Благодаря этому вращением *8* можно изменить их вертикальное положение. В связи с тем, что тщательное разделение фаз требуется только в первой и последней ступенях, в промежуточных ступенях *11* может делаться меньшего объема. Для обеспечения работоспособности аппарата в случае выхода из строя *4* в одной из промежуточных ступеней, три соседних ступени соединены наклонными трубами *18* и *19*. При остановке *4* в одной из ступеней (напр., в ступени *b*) ЛЖ по *18* перетекает в предыдущую ступень (*a*), а ТЖ по *19* в последующую ступень (*c*). Описывается конструкция аппарата, в котором отдельные ступени размещены в общем вертикальном цилиндрич. сосуде. В. Коган

65301 П. Аппарат для непрерывной экстракции жидкостей. Йонас (Extraktions-Vorrichtung für Flüssigkeiten. Jonas Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948326, 30.08.56

Дополнение к РЖХим, 1957, 6964. Для предотвращения перемешивания в направлении основного потока жидкости предложено по длине аппарата разместить поперечные перфорированные перегородки. К. Сакодынский

65302 П. Метод непрерывной противоточной экстракции в системе твердое тело — жидкость. Мацубара (粒狀體となした物質と液體とを接觸せしめて連續處理を行う方法. 松原文雄). Япон. пат. 414, 27.01.55

Экстракция осуществляется в вертикальной лабор.

колонне, куда сверху из питательного устройства подается зернистый материал, а снизу по широкому штуцеру — экстрагирующая смесь, состоящая из свежего и частично насыщ. р-рителя. Экстракт удаляется из верхней части колонны, а обработанный зернистый материал — через тот же широкий штуцер, по которому в колонну подается экстрагирующая смесь. Для регулирования скорости опускания зернистого материала в широком штуцере установлен вертикальный вращающийся шнек. Из широкого штуцера смесь зернистого материала с жидкостью поступает в сепаратор, откуда частично насыщ. р-ритель подается на смешение со свежим р-рителем. М. Гусев

См. также: Гидродинамич. процессы: фракционированная ультрафильтрация 63248; фильтрация глинистых суспензий 64058; очистка кокс. газа от H_2S 64327; от HCN 64348; очистка газа от H_2S 64404. Снятие осадка с фильтра 65037. Процессы массопередачи: трубчатые сушилки 64289; разгонка каменноуг. смолы в ректификац. колоннах 64341.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

65303. **Автоматизация основных процессов химического производства. Тушинский** (Automatyzacja podstawowych procesów inżynierii chemicznej. Tuszyński Kazimierz), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 1, 25—27 (польск.)

На фоне трудностей, испытываемых хим. пром-стью Польши из-за необходимости модернизации устарелого оборудования, рассматриваются пути технич. прогресса в хим. технологии. Специфицируются потребности в контрольно-измерительной аппаратуре и устройствах автоматич. регулирования трех основных групп процессов: 1) механич. (транспортировка материалов, дробление, агломерация, смешивание, фильтрация); 2) физ. обмена (нагрев, охлаждение, выпарка, абсорбция, сушка, ректификация, дистилляция и др.); 3) хим. обмена. Ю. Скорецкий

65304. **О некоторых предпосылках создания заводов-автоматов. Ласневский В. Л.** В сб.: Автоматизация производственных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1955, 81—90

65305. **Отделы КИП на промышленных предприятиях. Русенквист** (En industris instrumentavdelning. Rosenqvist Gustav V.), Tekn. tidskr., 1956, 86, № 42, 975—981 (шведск.)

Обзорный доклад на Конференции по технике регулирования и приборам, состоявшейся 13 апреля 1956 г. в Стокгольме. К. Герцфельд

65306. **Эффективность применения контрольно-измерительных приборов на некоторых примерах из практики Англии. I. Работа малых установок. Гринсмит** (Costs and profits of instrumentation. Some case histories from British jractice. 1. Small unit operations. Greensmith D.E.B.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 12, 65, 67—68 (англ.)

Для иллюстрации выгодности применения приборов и на малых з-дах приведены несколько примеров из опыта работы з-дов с числом рабочих < 20, выпускающих большую номенклатуру различных хим. в-в в кол-вах от 50 до нескольких тысяч *кг* в год. В одном из процессов нитрования, где было необходимо за 20 мин. из объема в 150 *л* отнять 16 000 *ккал* тепла, установка регистрирующего термометра стоимостью в 800 долларов увеличила производительность на 5%, что дало годовую экономию в 1600 долларов. В другом случае, включение трех регуляторов т-ры индукционного обогрева позволило установке работать в ночное время без наблюдения. Оборудование маленького парового котла морского типа автоматич. регулированием уровня воды и давления пара и сигнализацией погасания пламени в топке повысило производительность этого котла на 20%. Котел можно было оставлять на ночь под подогревом, что устранило непроизводительные затраты времени, необходимые на его ежедневный разогрев. И. Ихлов

65307. **Регулирование производственных процессов. Райли** (Process control and plant design. Riley R.), Petrol. Times, 1955, 59, № 1500, 138, 141—142 (англ.)

65308. **Об одном автоматическом регистрирующем дилатометре и его специальном применении. Андре** (Über ein automatisches Registrierdilatometer und einige spezielle Anwendungen. Andrä Wilfried), Wiss. Ber., 1954, Folge 3, № 11, 55 (нем.)

65309. **Поплавковые уровнемеры с магнитной передачей показаний. Новаковский** (Przyrzdy magnetopływakowe do pomiarú poziomu cieczy w zbiornikach. Nowakowski Czesław), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 10, 382 (польск.)

Описаны поплавковые уровнемеры, работающие при т-ре до 120° и давл. до 15 *кг/см²*. В одном типе уровнемера к поплавку прикреплен шток, несущий сердечник индукционного датчика. Во втором типе уровнемера на поплавке укреплен постоянный магнит, а через центр поплавка проходит неподвижная трубка из немагнитного материала, в которой находится стержень из мягкого железа. Трубка сообщается с атмосферой и через нее проходит трос, на котором подвешен этот стержень, уравновешенный внешним грузом. При перемещении поплавка перемещается также и стержень и через систему блоков передает движение сердечнику индукционного датчика, находящегося вне измеряемого сосуда. Е. Стефановский

65310. **Прибор В-166 для контроля толщины покрытий. Винокурский С. А., Соболевский С. В.,** Станки и инструмент, 1955, № 1, 25

65311. **Простой электрический чувствительный элемент для измерения давления. Сансьер, Ричесон** (Simple censitive electrical pressure gauge. Sancier Kenneth M., Richeson William), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 3, 134—136 (англ.)

Описание принципа действия и конструкции прибора для измерения и регистрации давлений коррозионных сред в замкнутых системах. Прибор основан на преобразовании механич. перемещений 2 включенных дифференциально и соединенных подвижным штоком сильфонов в эквивалентное электрич. напряжение на трансформаторном датчике. Абс. давление ограничено 60 *мм* рт. ст. во избежание механич. повреждений сильфонов. Прибор имеет точность до $\pm 0{,}005$ *мм* рт. ст. и снабжен температурной компенсацией. В качестве индикатора применен электронный вольтметр со шкалой в 1 *мв*, отградуированной в единицах измеряемого давления. А. Леонов

65312. **Двухимпульсный пневматический регулятор давления газа. Конторер Л.,** Жил.-коммун. х-во, 1955, № 3, 28—29

65313. **Автоматические устройства для регулирования давления и температуры пара. Дембский** (Urzdzenie automatycznej regulacji ciśńienia i temperatury pary wykonane w kraju. Dębski Janusz), Przegl. mech., 1955, 14, № 6, 182—185 (польск.)

Описываются принцип действия и устройство автоматич. регуляторов давления и т-ры пара, примененных на редукционноохлаждающей установке при отборе пара для собственных нужд на заводской теплоцентрали. Параметры установки: входное давление

пара 35—40 *атм*, выходное 7—12 *атм*; входная т-ра пара 435—450°, выходная 260°. Приведены 6 схем с деталями устройства. Ю. Скорецкий

65314. Измерение расхода, разности уровней и удельного веса. Велдхёйзен (Measuring rate of flow, level difference and specific weight. Veldhuizen F.), Automat. in Ind., 1956, 3, № 27, 179—180 (англ.)

Описаны принцип действия и конструктивное оформление электрич. датчика для дистанционного измерения расхода в комплексе с диафрагмой, соплом или трубой Вентури. Работа датчика основана на преобразовании механич. импульса от воздействия перепада давления на гибкую мембрану в электрич. сигналы, измеряемые мостовой схемой. Зависимость изменения сопротивления измерительных тензометрич. элементов датчика от величины деформации мембраны носит линейный характер. Корпус датчика выполнен из хромоникелевой стали, и его устройство обеспечивает пыле- и влагонепроницаемость и работу при т-рах до 70°. Датчик обладает быстродействием и чувствительностью и потому пригоден для измерений расхода газов при значительных колебаниях последнего. Максим. перепад давл. 2500 *мм* вод. ст. Для измерений особо коррозионных в-в датчик может снабжаться разделительными сосудами. Датчик может быть использован при измерении уровня жидкости по величине гидростатич. напора и при измерении уд. веса жидкости, если известна высота ее столба. А. Леонов

65315. Промышленное измерение расхода. Бернет (Industrielle Durchflussmessungen. Bernet E.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1955, 35, № 3, 63—71 (нем.)

65316. Цилиндрические счетчики для измерения расхода жидкостей. Юнг, Хан (Ringkolbenzähler für Flüssigkeiten. Jung Hermann, Hahn Bruno V.), Arch. techn. Messen, 1955, № 234, 153—156 (нем.)

65317. Влияние толщины кромки на работу диафрагм малого размера. Трашер, Байндер (Effect of edge thickness on small orifice meters. Thrasher L. W., Binder R. C.), Instrum. and Automat., 1954, 27, № 11, 1810—1811 (англ.)

65318. Упрощенные способы вычисления расхода. Келли (Short methods for calculating fluid flow. Kelly Dale), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 1, 74—77 (англ.)

Приводятся вспомогательные таблицы для упрощения вычислений расхода воды, воздуха и различных жидкостей и газа, измеряемого диафрагмами, соплами, трубами Вентури или трубками Пито. Описывается построение этих таблиц, указываются условия применения предлагаемых способов вычислений и рассматриваются случаи, когда необходимо вводить дополнительные поправочные коэф. С. Кивилис

65319. Точная калибровка расходомеров водой. Спенсер, Хейуорд (The accurate calibration of flowmeters with water. Spencer E. A., Hayward A.T.J.), Trans Soc. Instrum. Technol., 1957, 9, № 1, 1—10, diskuss. 10—12 (англ.)

Измерение расхода при помощи труб Вентури дает погрешность порядка 1,5—2%. Основными источниками погрешности являются неточности в определении плотности жидкости (газа), сечения трубы и перепада давления, а также и коэф. расхода. Для произ-ва более точных измерений необходимо калибровать измерительное устройство. При этом основные затруднения возникают при необходимости проводить калибровку с точностью 0,25% и выше. В лаборатории Mechanical Engineering Research Laboratory имеются 2 установки для калибровки расходомеров: одна для труб с условным диаметром до 6″ и расходов до 22 *л/сек* и другая — для труб с условным диаметром до 18″ и расходов до 850 *л/сек*. Исследуемая труба Вентури (диафрагма) вместе с прямым участком трубопровода устанавливалась в соответствующем месте этих установок, состоящих из напорного бака, приемного бака и насоса. Для обеспечения постоянства напора поверхность перелива в напорном баке увеличена и выполнена в виде гармоники. Особые затруднения вызвало устройство переключения потока. Спец. исследования позволили уменьшить время переброса до 0,04 сек. Для отсчета времени наполнения измерительного танка разработано спец. устройство с генератором, стабилизированным кварцевым кристаллом. При этом при помощи электронного счетчика отсчитывалось число периодов, прошедших за время наполнения измерительного танка. При частоте генератора в 1000 *гц* отсчет производился с точностью до 1 мсек. Проверка правильности действия переключающего устройства производилась при помощи кинокамеры со скоростью 1250 кадров в 1 сек. Анализ снятых фильмов показал, что ошибка не должна превышать ± 0,01 сек. или, при времени заполнения измерительного танка 40 сек., не должна превышать 0,025%. Для сохранения высокой точности калибровки т-ра жидкости должна быть измерена с точностью 0,1°. Большие затруднения вызывает калибровка измерительного танка. Рекомендуется калибровать этот танк весовым методом, обеспечивающим погрешность калибровки 0,04%. При этом необходимо учитывать потерю в весе этого танка за счет вытеснения воздуха. Измерение уровня воды в танке производится электроконтактным методом, обеспечивающим чувствительность в 0,05% при шкале в 550 *мм*. Усовершенствования этого метода позволили производить отсчет с точностью до 0,025 *мм*. Приведены кривые, показывающие разброс калибровки измерительного танка. В дискуссии указывается на возможность упрощения схемы калибровки за счет проведения ее при постоянном объеме измерительного танка. Для этого секундомер пускается при достижении уровнем нижней отметки и останавливается при достижении верхней отметки уровня измерительного танка. И. Ихлов

65320. Автоматическое регулирование расхода жидкостей в промышленности. Бадя (Reglarea automată a debitelor de fluide în industrie. Badea L.), Metrol. apl., 1956, № 12, 11—17 (рум.; рез. русск., франц.)

65321. Измерение температуры термопарами. Шёхольм (Temperaturmätning medelst termoelement. Sjöholm Torsten), Glastekn. tidskr., 1956, 11, № 4, 99—106 (шведск.)

Описаны теоретич. основы, конструкция и измерительные схемы включения термопар. Рассмотрены примеры их практич. применения при произ-ве стекла и возможные источники ошибок. К. Герцфельд

65322. Измерения температуры в печах. Холл (Temperature measurement in kilns. Hall James L.), Calif. J. Mines and Geol., 1956, 52, № 2, 207—217 (англ.)

Рассмотрены различные методы измерений т-ры в керамич. печах. Приведены сравнительные технико-экономич. характеристики хромель-алюмелевой и платино-платино-родиевой термопар. Описаны наиболее важные точки измерения т-ры в тоннельных печах (зона горения, газовый тракт), особенности монтажа термоэлементов, защита горячих спаев термопар и устройство выводов. Даны температурные кривые ряда тоннельных печей и графики контрольных замеров т-ры в различных зонах печей. Библ. 3 назв. А. Леонов

65323. Регулирование температуры электропечей для термической обработки. Часть II—IV. Хоровиц (Temperaturregulierung von Elektroöfen zur Wärmebehandlung. Teil II—IV. Horowitz J.), Sprechsaal

Keramik, Glas, Email, 1955, 88, № 2, 23—26; № 3, 45—47; № 4, 69—71 (нем.)
Часть I см. РЖХим, 1956, 80402.

65324. **Терморегулятор системы ВНИРО. Маршак И. М., Мизикин С. М.,** Рыбн. х-во, 1955, № 3, 24—25

65325. **Испытание срока службы термосигнализаторов. Зек** (Lebensdauer-Prüfung von Temperaturwächtern. Seok A.), Kältetechnik, 1956, 8, № 1, 15—17 (нем.)

65326. **Приемка и проверка самопишущих приборов для измерения температуры. Цибировский, Гаевский** (Odbiór i kontrola samopiszących mierników temperatury. Ciborowski Franciszek, Gajewski Zdzisław), Pomiary, automat., kontrola, 1955, 1, № 1, 6—9 (польск.)

Указаны важнейшие требования, предъявляемые к основным метеорологич. свойствам регистрирующих измерителей т-ры, а также последовательность и методика проверки этих свойств при испытаниях. Приве- классификация регистраторов т-ры и характеристика операций приемки-проверки по следующим разделам: 1) внешний осмотр, 2) предварительные испытания, 3) проверка точности, 4) испытание качества изоляции, 5) проверка движущего механизма или привода.
Ю. Скорецкий

65327. **Контроль качества. Мак-Нили** (Quality control. McNeely Jim), Purdue Engr., 1955, 50, № 4, 14—15, 28, 30 (англ.)

Показывается, как, применяя статистич. методы, на основании данных анализа за определенное время определить требуемое среднее значение и допустимые отклонения качества продукта. И. Ихлов

65328. **Обзор современных британских промышленных pH-метров. Гудим** (A survey of contemporary British industrial pH equipment. Goudime P.), Instrum. Practice, 1955, 9, № 1, 41—45 (англ.)

65329. **Установка для регулирования величины pH с многочисленными возможностями вариации областей использования. Дунгс** (Eine laboratoriumsmäßig aufgebaute pH-Wert-Regelanlage mit zahlreichen Variationsmöglichkeiten. Dungs H. H.), Regelungstechnik, 1956, 4, № 12, 317—319 (нем.)

Описана установка для контроля и регулирования величины pH в водн. р-рах с использованием аппаратуры фирмы Hartmann und Braun A.-G.: сурьмяного электрода с фотоэлектрич. компенсатором, стеклянного электрода с производственным pH-метром, термокомпенсатора, регулятора «Регелюкс» и др. Входное напряжение (электродной пары) усиливается спец. усилителем постоянного тока. Регистрация осуществляется со скоростью 5 сек. и выше; перемещение бумаги 240 *мм/час*. Л. Беленький

65330. **Прибор для измерения содержания влаги в газах методом точки росы. Рапопорт Ф. М., Кацнельсон О. Г., Телятников И. П.,** Тр. н.-и. и проектного ин-та азотной пром-сти, № 4, 1954, 240—243

65331. **Испытания нового прибора для определения точки росы. Принс** (Untersuchung eines neuartigen Taupunktmeßgerätes. Prins L.), Kältetechnik, 1955, 7, № 9, 265—270 (нем.)

Прибор работает по методу определения точки росы, причем, в отличие от обычных П, где т-ра зеркала меняется в зависимости от влагосодержания газа, в этом П т-ра зеркала поддерживается постоянной (несколько градусов выше нуля), а изменяется давление и измеряется его величина, при которой происходит выпадение росы. Для большей точности определяется среднее давление между давлением выпадания и давлением исчезновения росы. Преимуществами П являются: 1) однообразность состояния влаги, оседающей на зеркале, что особо важно при малой влажности газа; в обычных П работают при отрицательных т-рах зеркала, когда влага может выпадать в виде льда или переохлажд. воды, и трудно определить в каком именно виде происходит осаждение; 2) повышенное быстродействие П, так как давление быстрее устанавливается, чем т-ра. Приводится краткое описание П и схемы его испытаний, при которых показания П сравнивались с данными, полученными взвешиванием вымороженной влаги. Точность П ±1%. Скорость протягивания воздуха перед зеркалом 5 *м/сек*. Давление устанавливается вручную и контролируется манометром. Для давлений до 2,2 *ати* применялся ртутный манометр. Для облегчения определения момента выпадания росы вокруг измерительного зеркала установлено кольцевое неохлаждаемое зеркало. И. Ихлов

65332. **Описание устройства и принципа действия ультразвукового вискозиметра. Тирьон** (Conception et fonctionnement d'un viscosimètre a ultra-sons. Thirion B.), Electronique industr., 1955, № 3, 101—103 (франц.)

65333. **Непрерывное определение компонента газовой смеси путем абсорбции и взвешивания. Бауwенс, Безунский** (Dosage continu d'un constituant d'un mélange gazeux par absorption et pesage. Bauwens R., Biezunski G.), Ind. chim., 1957, 44, № 475, 41—42 (франц.)

Прибор состоит из термостата, наполненного жидкостью, в которую погружен барботер, подвешенный на тонкой нити к одному концу коромысла автоматич. весов. Анализируемый газ проходит через змеевик, погруженный в термостат, и поступает в барботер, наполненный р-рителем, селективно поглощающим анализируемый компонент (К). По закону Генри кол-во абсорбированного К (а следовательно, и вес барботера) пропорционально конц-ии К. Уравновешивающий механизм состоит из барабана, на котором намотана цепочка, прикрепленная ко второму концу коромысла. Барабан приводится в действие реверсивным двигателем, который вращается до тех пор, пока раскручивающаяся (или, наоборот, наворачивающаяся на него) цепочка не уравновесит силой своей тяжести коромысла весов. Реверсивный двигатель подключен к анодным цепям двух тиратронов, в управляющую цепь которых включены контакты весов. Указывающий и регистрирующий механизмы связаны с барабаном. Весы пригодны также для определения уровня и уд. веса. З. Хаимский

65334. **Вопросы калибровки приборов, применяемых при гигиенических обследованиях в промышленности. Салли, Миллер** (Problems in the calibration of industrial hygiene instruments. Sallee Elgin D., Miller Robert H.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, 17, № 2, 193—196 (англ.)

Приведена методика калибровки термохим. газоанализаторов, определяющих конц-ию паров р-рителей в воздухе (бензин, метанол и др.) и пылемеров, основанных на электростатич. методе отбора проб.
А. Леонов

65335. **Электронный сигнализатор погасания пламени. Эрлихер, Рихтер** (Elektronischer Flammenwächter. Ehrlicher W., Richter W.), Chem. Technik, 1955, 7, № 10, 620—621 (нем.)

65336. **Применение частотного анализа в регулировании производственных процессов химической промышленности. Часть II. Джонсон** (The use of frequency response analysis in chemical engineering process control. Part II. Johnson Ernest F.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 2, F64—F68 (англ.)

Рассматривается система регулирования т-ры жидкости в реакторе. Реактор имеет обогревающую рубашку. Исполнительным механизмом является смесительный клапан, который управляет подачей теплоноси-

теля в рубашку реактора. Чувствительный элемент (малоинерционная термопара) устанавливается на линии отвода жидкости из реактора. Такая установка чувствительного элемента выбрана специально для выявления влияния передаточного запаздывания. Составляется структурная схема замкнутой системы регулирования. По передаточным функциям отдельных звеньев определяются их амплитудные, фазовые и частотные характеристики. На основе анализа частотной характеристики разомкнутой системы выбирается тип регулятора (изодромный). Приводятся желательные настройки пределов пропорциональности и времени изодрома регулятора для этой конкретной системы. Рекомендуется шире применять частотные характеристики для анализа систем регулирования в хим. пром-сти. Часть I см. РЖХим, 1956, 28024. Б. Вольтер

65337. **Применение счетно-решающих устройств для решения проблем химической промышленности. Роз, Шилк** (The use of digital computers in chemical engineering problems. Rose Arthur, Schilk Joan A.), Proc. Sympos. Industr. Applic. Automat. Comput. Equipm. Jan. 1953, Kansas City, Mo., Midwest Res. Inst., 1953, 75—106 (англ.)

На примерах различных проблем хим. пром-сти показываются преимущества, недостатки и трудности применения счетно-решающих устройств (СРУ). СРУ могут сократить значительные средства и время, необходимые для исследования, и в ряде случаев дают большую точность. Однако применение СРУ тормозится следующими факторами: а) ограниченной способностью (ОС) памяти; б) ОС приема команд; в) ограниченной точностью; г) ОС перевода результатов в нужную форму; д) ошибками вследствие неисправности машины. Все эти недостатки являются временными, так как СРУ совершенствуются очень быстро и с каждым днем находят все большее применение. Рассматриваются следующие примеры применения СРУ: 1) определение состава на каждой тарелке ректификационной колонны при разделении бинарной и тройной смеси, а затем исследование колонны без каких-либо упрощений и предположений, которые имеют обычно место в расчетах ректификационных колонн; 2) исследование ректификации без учета изменений кол-ва жидкости на тарелках; 3) расчет периодич. ректификации; 4) решение дифференциальных ур-ний в частных производных; 5) применение метода Монте-Карло для решения проблемы диффузии газов.

Б. Вольтер

65338. **Расчет многоступенчатых выпарных установок с помощью электронных моделей. Тегзе, Патаки** (Elektroanalógiás számolómodell a többfokozatú elveteles bepárlórendszerek számitásához. Tegze Miklós, Pataky Barna), Mérés és automatika, 1955, 3, № 2, 55—58 (венг.)

65339. **Пневматические регуляторы. Менаже** (Description générale des régulateurs pneumatiques. Ménager P.), Mesures et contrôle industr., 1955, 20, № 213, 93—98 (франц.)

65340. **Система автоматического печатания параметров процессов. Марморстон** (Process data logging systems. Marmorstone Robert J.), Instrum. and Automat., 1956, 29, № 5, 890—894 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 3343.

65341. **Логометр взрывобезопасный ЛПр-54. Гусаков А. Ф.,** Приборостроение, 1957, № 2, 23—24

Конструкторским бюро МПСА разработан взрывобезопасный логометр. Взрывобезопасность достигается применением для его питания сухого элемента напряжением 1,5 *в* и ограничением тока до 40 *ма*. Прибор выполнен на базе стандартного профильного логометра ЛПр-53. Основная допустимая погрешность прибора в рабочей части шкалы ±1% от диапазона измерения сопротивления. Для сухого элемента предусмотрена спец. коробка типа КОСЭ-54. И. Ихлов

65342. **Простой прибор для определения утечек в пневматических линиях и испытания клапанов. Херм** (Simple and inexpensive pneumatic leak detector and valve test unit. Hurm Robert B.), ISA Journal, 1955, 2, № 7, 255 (англ.)

65343. **Прибор для автоматической регистрации напряжений между эмалью и металлом. Уолтон** (Apparatus for automatically recording strains between enamel and metal. Walton Jesse D., Jr), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, № 3, 114—118 (англ.)

65344. **Устройство для непрерывной автоматической термообработки вала — преобразователя момента на заводах Крайслера. Робертсон** (Continuous automatic unit for heat treating torque converter shafts at Chrysler plant. Robertson A. R.), Industr. Heat., 1955, 22, № 3, 480—482, 484, 486, 488 (англ.)

65345. **Авторегулирование кондиционера с использованием теплосодержания наружного воздуха. Архипов Г. В.,** Приборостроение, 1957, № 1, 7—9

Приведена схема установки кондиционирования воздуха с автоматич. регулированием т-ры за счет изменения отношения кол-ва рециркуляционного воздуха к свежему. Подобное регулирование кондиционера можно получить регуляторами со статич. характеристикой и с электрич. передачей импульса, которые выпускаются з-дами МПСА. И. Ихлов

65346. **Опыт автоматического регулирования горения в котле со смешанным топливом. Игараси, Хосода** (混焼ボイラ ACC の實際. 五十嵐五十二, 細田進三), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 6, 277—281 (японск.; рез. англ.)

65347. **Автоматизация на современных крупных холодильниках. Беверли** (Automation plays important part in modern food storage plant. Beverley A. J.), Nat. Plumb. and Heat. Contractor, 1956, 5, № 6, 16—18 (англ.)

В последние годы намечается тенденция к полной автоматизации процессов произ-ва холода. В 1956 г. в шт. Онтарио построено крупное предприятие произ-ва холода для продовольственных товаров. Предприятие оборудовано аммиачными холодильными установками, почти все процессы автоматизированы. Приводится описание этого предприятия и его системы автоматики. Управление осуществляется с центрального щита. Б. Вольтер

65348. **Измерительные приборы для сырой нефти. Их применение и развитие. Аткинсон, Ньюберг** (Crude measurement devices — their development and application. Atkinson M. H., Newberg A. H.), Pipe Line News, 1956, 28, № 8, 27—29, 68 (англ.)

Рассмотрение различных приборов для определения состава, кол-ва и т-ры сырой нефти и нефтепродуктов. Б. Вольтер

65349. **Контрольно-измерительная и регулирующая аппаратура для тепловых процессов текстильной промышленности. Волянский** (Aparatura pomiarowo — kontrolna i regulacyjna niezbędnym warunkiem poprawy gospodarki cieplnej w przemyśle włókienniczym. Wolański Jerzy), Przem. włókienniczy, 1955, 9, № 9, 408—413 (польск.)

Кратко описываются конструкция, характеристики и схемы включения некоторых контрольно-измерительных приборов и регулирующей аппаратуры, необходимых для экономичного ведения тепловых процессов. Рассмотрены термограф для регистрации изменений т-ры воздуха в помещениях с искусств. климатом, 6-точечный регистратор т-ры горячей воды в ваннах, самопишущий манометр для регистрации давления пара, сигнализационные манометры и термометры, устанавливаемые на паропроводах и сборниках горя-

чей воды и снабженные оптич. и звуковой сигнализацией. Приведены схемы контроля процесса сушки, описаны применения психрометров и регуляторов т-ры и влажности воздуха. Ю. Скорецкий

65350 К. **Измерительные датчики. Основы, применения и испытания.** Бауэр (Die Messwandler. Grundlagen, Anwendung und Prüfung. Bauer Rudolf. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Spinger, 1953, X, 313 S., 264 Abb. DM 33.—) (нем.)

65351 П. **Сигнализатор уровня жидкости** (Contrôleur de niveau pour liquides) [Etablissements F. Guerpillon & Cie]. Франц. пат. 1112897, 20.03.56

Сигнализатор состоит из полуцилиндра (П), прямоугольная стенка которого отсутствует. Этой стороной П крепится к прямоугольному отверстию в измеряемом резервуаре. Через отверстия в торцах П проходит направляющая трубка (НТ), по которой может перемещаться с небольшим люфтом поплавок, несущий на нижней стороне магнитное кольцо. На дне НТ находится магнит, который при понижении поплавка притягивается магнитным кольцом и толкает вверх соединенный с ним стержень, замыкающий своим верхним концом контакт, находящийся в коробке на верхней стороне П. Внутри НТ имеются направляющие кольца для стержня, причем нижнее кольцо является ограничителем для движения магнита вверх. Задатчиком положения служит дно НТ, которое может перемещаться в вертикальном направлении по резьбе. З. Хаимский

65352 П. **Прибор для измерения расхода жидкостей.** Дье, Ларжо (Appareil de mesure de débits de fluides. Diet Jean, Largeaud Paul) [Les Usines de Melle]. Франц. пат. 1111808, 5.03.56

Прибор по внешнему виду напоминает ротаметр, однако поперечное сечение измерительной трубки (ИТ) может иметь любую форму и может быть постоянным по высоте. Измеряемая жидкость может двигаться как вверх, так и вниз. Аналогично поплавку ротаметра в ИТ расположена пластинка, размеры которой меньше поперечного сечения ИТ. Снизу к пластинке прикреплен стержень, который погружен в жидкость, находящуюся в резервуаре под ИТ. Столб жидкости больше хода пластинки, так что нижний конец стержня из жидкости не выходит. Перепад давления переменный и уравновешивается подъемной силой, которая изменяется с изменением высоты погружения стержня. Описаны различные варианты конструкции прибора. З. Хаимский

65353 П. **Прибор для измерения относительной влажности газов.** Рюэгер (Appareil pour la mesure de l'humidité des gaz. Rüeger Ernst August). Франц. пат. 1112161, 9.03.56

Прибор состоит из сосуда с пористой Al-крышкой, наполненного дистил. водой. За счет разных скоростей диффузии через крышку водяных паров и воздуха возникает разность давлений между сосудом и окружающей средой, которая измеряется чашечным манометром. Шкала влажности в процентах нанесена на подвижную пластинку, на которой представлено семейство изотерм, сходящихся в одной точке. В приборе имеется термометр. При измерении конец столба манометрич. жидкости путем передвижения пластинки со шкалой совмещают с изотермой, соответствующей окружающей т-ре. Влажность читается на делении, стоящем против трубки манометра. З. Хаимский

65354 П. **Регулирование атомных реакторов.** Уэйнберг, Янг, Моррисон, Олингер (Reactor control. Weinberg Alvin M., Young Gale J., Morrison Philip, Ohlinger Leo A.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2735811, 21.02.56

Запатентованы метод и схема регулирования плотности нейтронов в реакторе путем погружения в рабочий объем многослойного стержня, состоящего из Cd-лент, укрепленных на Al-полосах. Для прекращения р-ции в случае, если плотность нейтронов переходит безопасную границу, предусмотрены защитные стержни, изготовленные из стали, содержащей 3% B, и имеющие крестообразное сечение. Датчиками перемещения стержней служат ионизационные камеры. Так как на опускание защитных стержней требуется значительное время, в течение которого может развиться цепная р-ция, то одновременно с их опусканием в рабочее пространство вводится водн. р-р летучего азотного соединения (NH_4NO_2, NH_4NO_3, NH_4Cl или NH_3), который поглощает значительную часть нейтронов и снижает их плотность. Подача р-ра осуществляется сжатым воздухом через соленоидный клапан из резервуара, в котором поддерживается постоянное давление. Соленоидным клапаном управляет отдельная ионизационная камера. После устранения опасности компоненты р-ра быстро улетучиваются и не мешают развитию и ходу нормального процесса. З. Хаимский

См. также: Применение радиоактивных изотопов для контроля химико-технологических процессов 63873. Измерение расхода цинкового электролита 64021. Регулирование расхода жидкостей 63865. Электронный пылемер 65375. Газоанализаторы 63860. ИК-анализаторы 64431. pH-метры 63856. Регулирование pH производственных вод 64244. Автоматические сигнализаторы пожара 65381. Контроль приготовления глиняных формовочных масс 64079. Автоматизация процесса варки сульфитной целлюлозы 64899. Автоматизация целлюлозно-бумажной промышленности 64918. Автоматический контроль станции очистки сточных вод 64260. Автоматизация нефтеперерабатывающего з-да 64355. Автоматизация в гальвано-технике 64041

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

65355. **Предупреждение несчастных случаев на предприятиях.** Гавер (La prévention des accidents aux etablissements Kuhlmann. Usine de Rieme — Selzaete. Gaever C. R. van), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 2, 177—182 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Описаны структура Комитета по технике безопасности на одном из крупных предприятий по произ-ву удобрений, права и функции Комитета, методы пропаганды и система поощрений. В результате хорошей организации техники безопасности число несчастных случаев значительно сократилось. З. Хаимский

65356. **Сенсибилизация кожи у работников химических производств в Гливице.** Чарнота-Бояр-

ская (Uczulenie skóry wśród pracowników przemysłu chemicznego w Gliwicach. Czarnota-Bojarska Marta), Med. pracy, 1956, **7**, № 3, 229—232 (польск.; рез. русск., англ.)

При обследовании 440 работников произ-ва хим. реактивов и пластмасс в 11—23% случаев обнаружена сенсибилизация кожи к соответствующим в-вам, особенно часто к искусств. смолам. У половины из 20 обследованных работников сажевого произ-ва чувствительность кожи к УФ-лучам оказалась повышенной. Чаще всего сенсибилизация наблюдалась при стаже работы от 2 недель до 1 года. Рекомендуется проводить предварительный профессионально-медицинский отбор и периодич. медицинские осмотры. Т. Бржевская

65357. **Новые достижения советских ученых в области изучения силикоза. Бархад** (Noi contribuţii sovietice la studiul silicozei. Barhad B.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz. sanit., 1956, **10**, № 5, 17—27 (рум.)

Описаны результаты работы Комиссии АН СССР по борьбе с силикозом. З. Хаимский

65358. **Химический дозиметр на малые дозы излучения для индивидуального контроля персонала. Сиголов** (A low dose range, chemical, radiation detector for personnel monitoring. Sigoloff Sanford C.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, **17**, № 4, 426—428 (англ.)

Дозиметр (Д) представляет собой запаянную стеклянную ампулу, содержащую тщательно очищ. и стабилизированный спиртом и тиомочевиной тетрахлорэтилен вместе с водн. р-ром индикатора. Под действием излучения на тетрахлорэтилен образуются водорастворимые к-ты, изменяющие окраску индикатора. Эффективность Д не зависит от т-ры (в интервале 15—35°). С помощью Д можно визуально (по изменению цвета) определять дозы от 0,5 до 3 *рентген* с точностью ±20%. В. Левин

65359. **Цитохимический анализ периферической крови при профессиональном отравлении окисью углерода. Нунцианте-Чезаро, Граната, Саитта** (Analisi citochimica qualitativa del sangue periferico nell'ossicarbonismo professionale. Nunziante Cesàro Angelo, Granata Angelo, Saitta Giuseppe), Acta histochem., 1956, **3**, № 3-4, 104—108 (итал.; рез. англ., франц., русск., нем.)

В крови 10 человек, подвергавшихся действию CO в течение 2—21 года, во всех случаях обнаружен легкий лимфоцитоз, в 2 случаях — моноцитоз; кол-во липоидов было уменьшено или находилось на нижней границе нормы; полисахаридная р-ция несколько повышена. Увеличение кол-ва дезоксирибонуклеиновой к-ты более выражено в нейтрофильных лейкоцитах, чем в лимфоцитах. Уменьшение рибонуклеиновой к-ты обнаружено в нейтрофильных лейкоцитах, в лимфоцитах и моноцитах; увеличение — в цитоплазме эозинофилов. Кол-во пероксидаз, определенное по методу Сато — Секия, оказалось ниже нормы или на ее нижней границе; окраска по методу Грахама, Кнолла и Ундрица во всех случаях была нормальная. Кол-во оксидаз было уменьшено или находилось на нижней границе нормы. Кол-во фосфатаз, кислых и щел., не изменено. Библ. 5 назв. Н. Соловьева

65360. **Лечение отравления тетраэтилсвинцом. Бойд, Уокер, Гендерсон** (The treatment of tetraethyl lead poisoning. Boyd P. R., Walker G., Henderson I. N.), Lancet, 1957, **1**, № 4, 181—185 (англ.)

Описаны 4 случая отравления тетраэтилсвинцом. Выделение свинца с мочой увеличивалось в 7 раз при внутривенном введении этилендиаминтетрацетата (I), но мало изменялось при приеме per os I или пеницилламина. М. Ш.

65361. **Охрана труда при наличии в атмосфере предприятия аммиака. Гуйдович, Голгоциу, Бордя, Морой, Анджелеску, Линде, Лука** (Protecţia muncii în interprinderi cu atmosferă nocivă de amoniac. Huidovici Gh., Golgoţiu Tib., Bordea Aurora, Moroi Gh., Angelescu Maria, Linde Julieta, Luca Angela), Bul. Inst. Politehn. Iaşi, 1955, **1**, № 1—2, 131—135 (рум.; рез. русск., франц.)

С целью разработки фильтрующего материала для противогазов изучалась адсорбция аммиака на активированном угле. Рекомендовано применение липового угля, полученного при 600—610° и пропитанного 40%-ным р-ром $ZnSO_4$. Такой уголь адсорбирует NH_3 в кол-ве 6,75% от веса угля. З. Хаимский

65362. **Пробы на сывороточную лабильность при работе, связанной с вдыханием тетриловой пыли. Цамбрано, Поццуоли** (Prove di labilita'serica in operai esposti al tetrile. Zambrano A., Pozzuoli M.), Folia med., 1955, **38**, № 7, 741—747 (итал.; рез. англ., франц.)

У рабочих, занятых на произ-ве тетрила (2,4,6-тринитрофенилнитрамина), отмечены небольшие изменения содержания сывороточных белков, указывающих на диффузное изменение паренхимы печени типа токсич. гепатита. Е. Биллиг

65363. **Борьба с загрязнением воздуха. Комби** (War upon the air. Combey W.), Sanitarian, 1956, **65**, № 2, 103—114. Discuss., 115—120 (англ.)

Статья содержит доклад Главного инспектора народного здравоохранения города Оксфорда. Перечислены главные законодательные акты по борьбе с загрязнением воздуха (ЗВ). Вредное действие дымо-туманов на здоровье людей иллюстрировано примерами туманов — бедствий в Глазго 1909; Лондоне 1935, 1948 и 1952 гг.; Мэзе (Бельгия) 1930 г.; Доноре (США) 1948 г. и др. Разобран ряд статей последнего законодательного акта в Англии по борьбе с ЗВ и намечена основная программа дальнейших общественных мероприятий по борьбе с ЗВ. Ю. Скорецкий

65364. **Конференция по борьбе с загрязнением атмосферы. Бескин** (Clean air conference. Beskine J. M.), Iron and Steel, 1957, **30**, № 4, 143—146 (англ.)

Основной темой конференции, состоявшейся в 1956 г. в Лондоне, были поиски технич. и экономич. возможностей уменьшения загрязненности атмосферы. В представленных докладах была дана крит. оценка эффективности очистных установок (мокрых скрубберов, электрофильтров, циклонов и рукавных фильтров) для различных видов пылей. Показано, что из металлургич. печей менее других атмосферу загрязняют домны и очень вредны агломерационные установки. В металлургии с ее громадными объемами отходящих газов устройство и эксплуатация газоочистных сооружений обходится особенно дорого. Предложены некоторые изменения в технологич. процессах отдельных отраслей металлургич. пром-сти с целью уменьшения задымленности отходящих газов. Б. Зепалов

65365. **Возрастающая важность проблемы загрязнения воздуха. Мензис** (Air pollution is a problem of growing importance. Menzies J. R.), Municip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 11, 51—52, 80—81 (англ.)

Краткое содержание обзорного доклада, представленного ежегодному собранию Канадского ин-та санитарии и канализации, состоявшемуся в 1956 г. Указывается на возрастающее внимание органов здравоохранения к проблемам загрязнения воздуха (ЗВ), подтверждением чему служат ведущиеся во многих странах исследования в данной области. Оценивается потенциальная опасность ЗВ для здоровья населения как со стороны давно известных вредных компонентов ЗВ (летучей золы, сажи и др.), так и относительно недавно

выявленных (CO и углеводороды, содержащиеся в выхлопных газах автотранспорта, канцерогенные в-ва и т. д.). Рассматриваются международные аспекты проблемы ЗВ. Ю. Скорецкий

65366. **Труды Калифорнийского университета в Лос-Анжелосе по проблеме загрязнения воздуха.** (Air pollution studies at University of California at Los Angeles. (Sed research report No. 10).—), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 6, 1116-1—11116-8 (англ.)

Сообщения о работах за 1954—1955 гг., выполненных ун-том по проблеме загрязнения воздуха (ЗВ). В сообщение включены результаты работ по темам: а) методика анализа воздуха; б) устройство контроля ЗВ; в) проблемы сжигания мусора и отходов; г) метеорологич. факторы; д) моделирование загрязненной атмосферы. Кроме того, сообщение содержит результаты работ: 1. Микроволновые методы как средство изучения ЗВ в округе Лос-Анжелос. 2. Исследование некаталич. дожигания выхлопных газов автомобилей. При этом найдено, что увеличение поверхности нагрева посредством заполнения камеры дожигателя силикатными шариками оказывается менее практичным, чем применение для этой цели пористых пластин. Установлено, что после дожигателя конц-ия несгоревших углеводородов в выхлопных газах снижается с 600 до 20 ч. на 1 млн. 3. Испытание устройств для промывки выхлопных газов автотранспорта водой, р-ром $K_2Cr_2O_7$ и крепкой H_2SO_4. 4. Исследования по удалению раздражителей из ЗВ. 5. Изучение контроля процессов сжигания мусора с точки зрения проблем ЗВ. 6. Исследование процессов образования окислов азота в газовых отопительных приборах и др. Ю. Скорецкий

65367. **Идентификация и распределение загрязнений воздуха по их действию на растения. Мидлтон, Полус** (The identification and distribution of air pollutants through plant response. Middleton John T., Paulus A. O.), Arch. Industr. Health, 1956, **14**, № 6, 526—532 (англ.)

Приведены результаты исследовательских работ, посвященных вредному действию загрязнений воздуха (ЗВ) на растительность. В качестве компонентов ЗВ изучались NH_3, Cl_2, CO, C_2H_4, HF, H_2S, пары Hg, SO_2 и др. Распознавание отдельных загрязнителей основано как на индивидуальных особенностях их действия на растения, так и на характере повреждений, наносимых различным видам с.-х., декоративных и дикорастущих растений. Приведены многочисленные примеры повреждений, вызванных различными ЗВ, карты географич. распределения повреждений с.-х. культур в Калифорнии (США), а также статистич. данные понесенного по этому штату ущерба за 1955 г. Ю. Скорецкий

65368. **Исследования дымо-тумана. Риган** (Research on smog. Regan C. J.), AScW Journal, 1957, **3**, № 1, 6—7 (англ.)

Отмечено наличие в различных местностях Англии > 2000 постоянно действующих приборов, анализирующих различные компоненты загрязнений воздуха (ЗВ). Перечислены дальнейшие мероприятия в области борьбы с ЗВ: изучение действия ЗВ (в частности тумана H_2SO_4) на дыхательные пути человека; изучение вреда, причиняемого ЗВ элементам зданий и сооружений; необходимость увеличения произ-ва твердого бездымного топлива для домашних нужд; разрешение проблемы ЗВ населенных мест выхлопными газами автотранспорта. Особо выделена задача очистки от SO_2 дымовых газов крупных котельных, работающих на угле. Ю. Скорецкий

65369. **Бензпирен и другие полициклические углеводороды в воздухе Копенгагена. Кемпбелл, Клеммесен** (Benzpyrene and other polycyclic hydrocarbons in the air of Copenhagen. Campbell John M., Clemmesen Johannes), Danish Med. Bull., 1956, **3**, № 7, 205—211 (англ.)

Приведена методика и результаты исследования, предпринятого в связи с выяснением сравнительной роли табачного дыма и углеводородных загрязнений воздуха в увеличении смертности от рака легких. Воздух отбирался через фильтр из ватманской бумаги № 1 (одна проба в сутки объемом 1,41 *м*³ воздуха). Общая весовая конц-ия загрязнений определялась фотометрически, а углеводороды выделялись при экстрагировании фильтров ацетоном в аппарате Сокслета. Смолистый остаток после отгонки ацетона анализировался хроматографически; определялись антрацен, пирен, 3,4-бензпирен и 1,12-бензперилен. Ю. Скорецкий

65370. **Мероприятия по борьбе с пылевыми и газовыми выбросами в атмосферу, проведенные на асфальтовом заводе в Монреале. Гахан** (Montreal asphalt plant overcomes dust and smoke nuisance. Gahan G. J.), Roads and Engng Constr., 1956, **94**, № 11, 61—62, 114, 116 (англ.)

Описано устройство и принцип действия влажного пылеулавливателя типа W, в котором под действием центробежной силы пыль любой дисперсности отделяется от воздуха и одновременно смачивается водой (в пылеулавливателе типа DW увлажняется только мелкая пыль, а крупная удаляется в сухом виде). Применение пылеулавливателя типа W, сушилок новой конструкции, закрытых бункеров для пыли, а также ликвидация ручных операций по очистке оборудования на асфальтовом з-де в Монреале оказались эффективными. За 1,5 года их эксплуатации не было отмечено ни одной жалобы со стороны населения окружающих районов на выбросы пыли и копоти в атмосферу, которые прежде были значительными. Н. Шумская

65371. **Каскадный микроимпактор. Спурный, Ex** (Kaskádní mikroimpaktor. Spurný Květoslav, Jech Čestmír), Českosl. hyg., 1957, **2**, № 1, 12—18 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описан прибор для анализа твердых и жидких аэрозолей (природная пыль, промышленная пыль, туман, дым, радиоактивные аэрозоли и пр.) и аэропланктона в полевых и лабор. условиях. Кониметрич. методом (определение числа частиц в единице объема) определяется объемная конц-ия, а также определяются физ. и хим. свойства частиц аэрозоля. Прибор состоит из трубчатого каскадного импактора, защищенного мембранным ультрафильтром. Разделение аэрозолей производится на три фракции и четвертую субмикроскопич. фракцию. Е. Стефановский

65372. **Отсос пыли при помоле и дроблении. Страх** (Odssávání prachu při mletí a drcení. Strach J.), Stavivo, 1956, **34**, № 12, 446—450 (чешск.; рез. русск., нем.)

Кратко характеризуется вредность пылей, выделяющихся при произ-ве строительных материалов (главным образом цемента). Приведены выдержки из гигиенич. норм запыленности, установленных в 1954 г. мин-вом здравоохранения: $\leqslant$ 10 *мг/м*³ воздуха для нетоксичной пыли, не образующей в легких кремневой к-ты, и $\leqslant$2 *мг/м*³ при наличии в пыли 50% кремнистых компонентов. Дана оценка эффективности аспирационных и пылеулавливающих устройств: тканевых фильтров, мокрых сепараторов, отстойных камер, циклонов и электрофильтров. Приведена сводная таблица результатов работы нескольких мокрых и сухих циклонных установок для улавливания пыли после печей обжига клинкера. При объемах газа 37 000—161 000 *м*³/*час*, т-ре 108—230°, входной запыленности 7,5—49,5 *г/м*³ и доле частиц пыли < 10 μ 43,7—51,3%, эффективность пылеулавливания колеблется в пределах 85—98,9%. Ю. Скорецкий

65373. Пылесосная очистка производственных помещений. Стивенсон (Vacuum cleaning. Stephenson R.L.), Mod. Sanit., 1956, 8, № 10, 43, 65—67, 69—72 (англ.)

Широко распространенное мнение, что только немногие пыли органич. происхождения способны взрываться и воспламеняться ошибочно. К числу опасных относятся все зерновые и фуражные пыли и такие материалы, как крахмал, мука, сахар, декстроза, перец и др. Уборка пыли в помещениях, особенно со стен, высоких потолков, в труднодоступных местах и на частях оборудования, технически совершенно и экономично производится с помощью пылесосной вакуум-очистки. Даны рекомендации по применению пылесосных установок и характеристики различных передвижных и стационарных устройств и приведены примеры их использования. Ю. Скорецкий

65374. Очистка промышленных газов от пыли в пенном газопромывателе. Позин М. Е., Мухленов И. П., Тарат Э. Я., Гигиена и санитария, 1956, № 12, 11—18

Описываются принцип действия, устройство и области применения пенного газопромывателя (ПГ). Аппарат прост по устройству, может работать на воде любого качества, без добавок пенообразующих в-в, с расходом 0,2—0,3 *л/м*³ очищ. газа. ПГ способен улавливать как тонкую (0—5 μ), так и более грубую пыль (7,5—60 μ) со степенью очистки соответственно 75—85 и 92—99,9%. Работа ПГ может быть так отрегулирована, что до 90% уловленной пыли выходит в виде пульпы с отношением твердой фазы к жидкой $\sim 1:10$, причем большая часть промывной жидкости возвращается на рециркуляцию без отстоя. Входные конц-ии пыли в газе допустимы от 1 до 200 *г/м*³, при гидравлич. сопротивлении ПГ в пределах 20—50 *мм* вод. ст. На моделях и промышленных аппаратах ПГ улавливались пыли: известковая, песчаная, бокситовая, глиноземная, огарковая, апатитовая, содовая, баритовая, текстильная, летучая зола и др. Ю. Скорецкий

65375. Электронный кониметр для определения запыленности воздуха. Барон Л. И., Цветн. металлы, 1956, № 11, 83—85

Описаны устройство и результаты испытания нового кониметра ЭК-4, предназначенного для счета взвешенных в воздухе частиц пыли, в пределах 150—12000 частиц в 1 *см*³. Действие прибора основано на трибоэлектрич. зарядке пылинок при просасывании пробы запыленного воздуха со значительной скоростью ($\sim$160 *м/сек*) и последующей отдачей заряда электроду и счетом возникающих электрич. импульсов. ЭК-4 включает в комплект электронную усилительно-триггерную схему и источники питания. Габариты собранного устройства 39 × 39 × 21,5 *см*, вес $\sim$ 16 *кг*. Опыты определения запыленности воздуха на полиметаллич. руднике и обогатительной ф-ке посредством ЭК-4 и, параллельно, двумя другими пылемерами показали работоспособность нового кониметра, но недостаточную стабильность показаний для разнородных пылей. Ю. Скорецкий

65376. Исследования по разработке методов борьбы с пожарами в Англии. Хертерих (Die Brandschutz-Forschung in England. Herterich Oskar), VFDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 1, 9—14 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены краткие сведения из отчета Центральной станции по борьбе с пожарами за 1955 г. Сообщены статистич. данные о пожарах и показано, что основными их причинами являются неисправности в электропроводке, теплоизлучение, взрывы и непосредственное соприкосновение с огнем горючих в-в. Перечислены современные методы пожаротушения с применением различных огнегасительных средств (галоидопроизводные углеводородов, сухие пенообразующие в-ва, смачивающие в-ва и др.). М. Фишбейн

65377. Исследование огнегасительных свойств галоидопроизводных углеводородов. Фридрих (Untersuchungen über die Löschwirkung halogenierter Kohlenwasserstoffe. Friedrich Max), VFDB-Zeitschrift, 1957, 6, № 1, 23-25 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены сравнительные данные огнегасительной способности различных галоидопроизводных углеводородов при тушении ими лаков (нитролаки, шеллак, спирт. и хлоркаучуковые лаки) и легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (нефтепродукты, аромати. углеводороды, спирты, эфиры, кетоны и др.). Предложен механизм процесса тушения некоторыми галоидопроизводными (CCl_4, CCl_2-CCl_2, C_2H_5J и др.). М. Фишбейн

65378. Тушение пожаров, вызываемых воспламенением газообразных и жидких горючих материалов сухими порошкообразными веществами. Франц (Ablöschen von Gas- und Flüssiggasbränden mit Trockenpulver. Franz Josef), Österr. Feuerwehr, 1957, 11, № 3, 49—50 (нем.)

На ряде примеров тушения газообразных и жидких горючих материалов порошкообразными в-вами показано, что применение последних позволяет быстро и надежно ликвидировать пожары. М. Фишбейн

65379. Применение смачивающих средств в противопожарной технике. Бенеш (Použití smáčecích prostředků v protipožární technice. Beneš Bedřich), Protipož. techn., 1957, 5, № 2, 35—36 (чешск.)

Опыты показали, что добавка ≥ 1% смачивающих средств (сапонатов) к воде в несколько раз повышает скорость проникновения воды в слой горящей угольной пыли. Е. Стефановский

65380. Применение порошкообразных веществ для тушения пожаров, вызываемых горящими и тлеющими материалами. Швальб (Trockenlöschpulver für Flammen- und Glutbrände. Schwalb Karl), Österr. Feuerwehr, 1957, 11, № 3, 54—55 (нем.)

Описаны пожары, вызываемые тлеющими материалами, и методы борьбы с ними, в частности применение порошкообразных в-в (особенно $NaHCO_3$) в качестве универсального средства. Приведены статистич. данные о потреблении различных огнегасительных средств (порошкообразные в-ва, пены, углекислота и др.). М. Фишбейн

65381. Автоматические противопожарные сигнализирующие аппараты. Глокке (Nebenfeuermeldeanlagen. Glocke), Brandverhüt und Brandbekämpf, 1957, 7, № 1, 8—11 (нем.)

Описаны автоматически действующие сигнализаторы предупреждения или начала возникновения пожара и отмечающие повышение т-ры или появление дыма и огня. К числу сигнализаторов принадлежат контактные, оптич., ионизационные и др. приборы. М. Фишбейн

65382. Ручной химический пенный огнетушитель ОП-М. Селицкий Г., Пожарное дело, 1956, № 6, 16

Щелочная часть заряда огнетушителя ОП-М состоит из соды и лакричного экстракта, а кислотная — из кислого сернокислого нефелина. При сливании этих р-ров в ОП-М создается повышенное давление и за 60—70 сек. выбрасывается слой густой пены в кол-ве 50—55 *л* в виде струи длиной 7—8 *м*. В качестве кислотной части заряда ОП-М можно применять (для получения густой пены) р-р железного дубителя, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ с серной к-той и др., а для получения жидкой пены — слабую серную к-ту. Недостатком ОП-М является его высокая стоимость и возможность применения (при зарядке нефелином) только при положительных т-рах. М. Фишбейн

65383. Нарушения в эксплуатации оборудования, работающего под давлением, как причина травматизма. Маца (Porucha tlakové nádoby příčinou úrazu. Máca Ferdinand), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 4, 106—110 (чешск.)

Описывается случай разрушения аппарата для промывки CCl_4 азотной к-той, повлекший за собой человеческие жертвы. Разрушение аппарата было вызвано повышением в нем давления сверх установленного в результате скопления выделившихся газов.

Е. Стефановский

65384. Смертельный случай при пересыпании карбида кальция. Флик, Бёме (Ein tödlicher Unfall beim Umfüllen von Kalziumkarbid. Flick Karl, Böhme Richard), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 12, 289—290 (нем.)

В технически усовершенствованном ацетиленовом генераторе при загрузке карбида кальция в бункер генератора произошел взрыв смеси ацетилена с воздухом, что повлекло за собой гибель рабочего. Вероятной причиной взрыва послужила искра, образовавшаяся при ударе о металлич. стенку аппарата кусочка ферросилиция, случайно оставшегося в карбиде после магнитной сепарации. Во избежание повторения взрывов загрузочный бункер переделан с таким расчетом, чтобы исключить застой газа. Карбид выгружается на установленный в бункере деревянный помост, а затем деревянной лопатой засыпается в генератор, предварительно заполненный азотом. Л. Херсонская

65385. Охрана труда при применении корзиночных центрифуг. Андресен (The use of basket centrifugal filters—industrial hygiene considerations. Andresen William V.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, 17, № 4, 391—396 (англ.)

В хим. произ-вах при пользовании корзиночной центрифугой (Ц) периодич. действия часто оперируют с материалами, представляющими опасность для здоровья обслуживающего Ц персонала (анилин, бензол, нитробензол, акрилонитрил, акриламид, ртутьсодержащие в-ва, к-ты, щелочи, спирты и др. р-рители). Для защиты от выделяющихся вредных паров предлагается ряд устройств (крышек и зонтов) для Ц как с нижним, так и с верхним приводом. Приведены 6 эскизов крышек и зонтов, описание их устройств и 8 фото выполненных установок. Ю. Скорецкий

65386. Кондиционирование воздуха ферментационных помещений.— (Tun room air-conditioning.—), Mod. Refrig., 1956, 59, № 704, 396—398 (англ.)

Описана установка для кондиционирования воздуха производительностью 17 000 *м³/час* рециркулирующего воздуха, охлаждаемого и обеспыливаемого водой, поступающей в промыватель с т-рой 4,5°.

Ю. Скорецкий

65387. Монтаж, эксплуатация и испытание установок для кондиционирования воздуха. Ленц (Aufbau, Wirkungsweise und Leistungsprüfung von Klimaanlagen. Lenz H.), Gesundh.-Ingr., 1957, 78, № 1—2, 9—16 (нем.)

Указывается, что для надежного кондиционирования воздуха следует отрегулировать отдельные стадии кондиционирования (забор, нагрев, увлажнение, обеспыливание и движение воздуха в каналах, распределение и поступление его в помещения и т. д.). Приводятся графики необходимых замеров и условия эксплуатации установок по отдельным стадиям. Библ. 13 назв.

Я. Дозорец

65388 К. Труды Юбилейной научной сессии, посвященной 30-летней деятельности Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. 1924—1954. Л., 1957, 509 стр., илл., 10 руб.

65389 П. Метод и аппарат для снимания загрязненных перчаток. Ла-Вайолетт (Method and apparatus for handling contaminated gloves. La Violette Fred G.) [General Electric Co.]. Пат. США 2741410, 10.04.56

Аппарат для снятия загрязненных перчаток (П) имеет штатив для стягивания П и камеры для выворачивания П. Последнее достигается созданием разрежения в камере при помощи вакуум-насоса. Аппарат может применяться для снимания П, загрязненных токсич. в-вами, радиоактивными в-вами, а также хирургич. П. Для очистки отсасываемого из камеры воздуха от радиоактивной пыли может быть установлен фильтр, а для стерилизации наружной поверхности хирургич. П — ртутно-кварцевая лампа. Н. Волкова

65390 П. Способ очистки воздуха вискозных фабрик. Кайзер, Мольденхауэр (Verfahren zum Reinigen der Abluft von Viskosefabriken. Kaiser Franz, Moldenhauer Otto) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 950191, 4.10.56

Запатентован способ очистки вентиляционного воздуха вискозных ф-к, в частности прядильных отделений, от содержащихся в нем H_2S, CS_2, меркаптанов и других сернистых соединений адсорбированием их неплотно насыпанной массой $Fe(OH)_3$. Скорость воздуха при прохождении им слоя очистной массы $\geqslant$ 1,5 *см/сек.*

Ю. Скорецкий

65391 П. Приспособление для введения добавок к пенным установкам, применяемым для тушения пожаров. Клоссе (Zumischeinrichtung für Luftschaum Feuerlöschanlagen. Klosse Ernst) [Total K. G. Foerstner & Co.]. Пат. ФРГ 940334, 15.03.56

Описано приспособление с применением трубы Вентури, позволяющее непрерывно вводить пенообразующее в-во в нагнетаемую струю воды при тушении пожара. М. Фишбейн

65392 П. Приспособление для введения добавок к струе порошкообразных веществ, в частности, применяемых для тушения пожаров. Клоссе (Wirkdruckzumischer zum Zumischen pulverförmiger Stoffe zu Druckgasströmen, insbesondere Trockenfeuerlöscher. Klosse Ernst) [Total K. G. Foerstner & Co.]. Пат. ФРГ 938524, 2.02.56

Патентуется приспособление с применением трубы Вентуры для добавления к струе порошкообразных в-в, применяемых для тушения пожаров, новых порций в-в из запасного резервуара. М. Фишбейн

65393 П. Стабилизатор пены, применяемый для тушения пожаров, и способ его получения. Швальб (Stabilisator für Feuerlöschschäume auf Eiweißbasis und Verfahren zu seiner Anwendung zwecks Erzeugung von Schäumen, die gegen schaumzerstörende Flüssigkeiten beständig sind. Schwalb Karl) [Total K. G. Foerstner und Co.]. Пат. ФРГ 945488, 12.07.56

Для получения стабилизатора, содержащего белковые в-ва и придающего пене стойкость против действия пеноразрушающих жидкостей, смешивают водорастворимые соли или эфиры полимерных маннуроновых или галактуроновых к-т с водн. р-рами кислых солей серной или фосфорной к-т. Для усиления стабилизирующего действия к стабилизатору добавляют соли эфиров серной к-ты и ациклич. спиртов, содержащих 7÷25 атомов С в молекуле. М. Фишбейн

65394 П. Аппарат и метод для распыления сухих огнегасящих веществ. Бауман, Аллен (Apparatus and method for fluidizing fire-extinguishing dry chemical. Bauman Merritt R., Allen Alden W.) [Ansul Chemical Co.]. Пат. США, 2742970, 24.04.56

Запатентован стационарный огнетушитель, состоящий из резервуара (Р), заполненного сухим порошкообразным $KHCO_3$. Р имеет в нижней и верхней части два трубопровода, каждый из которых сообщен с инди-

видуальным баллоном со сжатым газом (азотом или др.). Газ, подаваемый снизу, распыляет порошок, который выбрасывается через нижний штуцер Р. Трубопровод, сообщенный с верхней частью Р, снабжен редуктором, что позволяет создать в Р постоянное давление и установить требуемое соотношение между кол-вом газа и порошка. М. Фишбейн

65395 П. Антистатическая облицовочная плитка и метод ее изготовления. Тулмин (Antistatic tile and method of making. Toulmin Harry A., Jr) [The Commonwealth Engng Co.]. Пат. США 2734007, 7.02.56

Керамическая облицовочная плитка имеет упругое основание и токопроводящую шероховатую лицевую поверхность. Плитка предназначается для покрытия пола, стен и потолков помещений, для предотвращения опасности взрывов паро-воздушных смесей, вызываемых электростатич. зарядами. Основание плитки состоит из листового асбеста или стеклянной ткани, пропитываемых смолистым составом. Поверхность пропитанных листов металлизируется, после чего листы подвергаются обжигу и далее покрываются клеющим составом. Приводится схема установки для изготовления плиток. Ю. Скорецкий

См. также: Техника безопасности в пром-сти органич. покрытий 64838. Отравления и борьба с ними: определение микроколичеств Pb в газолинах 63786; определение CCl_4 в воздухе 63814; открытие и определение газов, парализующих нервную систему 63823; новые газоанализаторы CO_2 и O_2 63860; фильтр. аппарат 63881; калибровка приборов, применяемых при гигиенических обследованиях в пром-сти 65334. Борьба с пылью 63859. Очистка дымовых газов 64910. Пожары и взрывы: сигнализатор погасания пламени 65335

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Строение цинксульфидных люминофоров. Риль, Ортман (Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore. Riehl Nikolaus, Ortmann Henry. Weinheim, Verl. Chemie, 1957, 58 S., ill.) (нем.)

В монографии приведены основные результаты более чем десятилетних экспериментальных исследований авторов, посвященных одной из центральных проблем люминесценции — химической природе и кристаллохимической структуре центров свечения в цинксульфидных люминофорах.

В работе исследованы: роль кислорода при приготовлении цинксульфидных люминофоров (влияние кислорода на активность щелочногалоидных плавней, кислород как аналитически определяемый компонент люминофоров, кислород как составная часть центров свечения); кристаллохимические модели центров свечения в безактиваторных и активированных медью люминофорах; десульфурация как основной фактор при синтезе цинксульфидных люминофоров (обессеривающее действие водорода и хлора); введение и удаление атомов активатора (меди) путем диффузии в кристалле сернистого цинка.

На основе собственных результатов и, отчасти, литературных данных дана общая картина процессов синтеза цинксульфидных люминофоров и предложены оригинальные модели центров свечения.

Вопросы, рассмотренные в монографии, представляют интерес не только для специалистов в области люминесценции, но и для исследователей в области физической химии процессов диффузии в твердых телах и их реакционной способности. А. Хейнман

Химия веществ, содержащихся в лишайниках. Асахина, Сибата (Chemistry of lichen substances. Asahina Yasuhiko, Shibata Shoji. Tokyo, Japan Soc. Promot. Sci., 1954, 240 pp., 2.50 doll.) (англ.)

Книга представляет собой перевод монографии, вышедшей в 1949 г. на японском языке. В настоящем издании она исправлена и дополнена новыми данными (цитируется литература по 1951 г. включ.).

Книга состоит из трех частей.

В первой части приводится исторический обзор по этапам химического исследования лишайников, дается классификация содержащихся в них веществ по структурно-химическому признаку, рассматриваются вопросы выделения, очистки и микрохимического определения этих веществ.

Во второй части, самой обширной, приводится подробное описание рассматриваемых веществ, расположенных в порядке, отвечающем классификации, приведенной в первой части.

В третьей части рассмотрены вопросы связи описываемых веществ с метаболитами грибов, вопросы их биогенеза и данные об их антимикробной активности. В. Шпанов

Краткое руководство по фотографии. Том 1. Основы фотографии. Муттер (Kompendium der Photographie. 1. Bd. Die Grundlagen der Photographie. Mutter Edwin. Berlin, Verl. Radio-Foto-Kinotechnik G. m. b. H., 1957, 355 S., ill.) (нем.)

Книга написана крупным специалистом, автором ряда работ по фотографической технике.

В первом томе в сжатой форме изложен обширный материал по научным и техническим основам фотографии. Книга состоит из десяти глав.

I. История фотографии (хронологическая сводка с 1342 г. по 1953 г.).

II. Некоторые общие принципы фотографии (физико-химические основы процессов изготовления эмульсий, образования скрытого изображения, фото-эффектов и проявления).

III. Фотографическая сенситометрия (негативная и позитивная, черно-белая и цветная; фотографическая физика).

IV. Фотографические слои, их строение, свойства и применение.

V. Правильное освещение фотолаборатории.

VI. Гиперсенсибилизация и латенсификация.

VII. Общая химия и фотографическая химия (основы неорганической и органической химии; словарь химических соединений, используемых в фотографии, с указанием физических и химических свойств и назначения; химия проявляющих веществ, проявителей и проявления, фиксирования и отделки).

VIII. Оптика и законы получения изображения.

IX. Техника освещения и экспонирования.

X. Цветная фотография.

Особенностью и достоинством книги является общедоступное изложение теоретических вопросов и многочисленные практические указания, основанные на теоретическом материале; она содержит много конкретного цифрового, табличного и формульного материала, представляющего практический интерес

Книга может служить пособием при изучении прак-

тических и научных основ фотографии, а также справочником для специалиста и любителя. А. Хейнман

Труды Национального симпозиума 1956 г. по вакуумной технике. Ред. **Перри, Дьюрант** (1956 National symposium on vacuum technology, Chicago, Ill., Oct. 10—12 1956. Transactions. Eds Perry Edmond S., Durant John H. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 234 pp., ill.) (англ.)

Симпозиумы организуются ежегодно Комитетом по вакуумной технике (Cammittee on vacuum techniques, Inc., Бостон, США), основанным в 1953 г.; 3-й симпозиум состоялся 10—12 октября 1956 г. в Чикаго.

Содержание книги (цифры указывают №№ страниц оригинала):

Фундаментальные исследования по вакуумной технике

1) Исследование газового потока через течи. Нёркен (Nerken A.), 1—4.
2) Картины газового потока на входе и выходе из цилиндрических трубок. Дейтон (Dayton B. B.), 5—11.
3) Отпаянные сверхвысоковольтные рентгеновские трубки с геттером и ионным насосом. Гейл (Gale A. John), 12—14.
4) Высоковакуумная лаборатория для нанесения (из паров) слоев проводников и диэлектриков. Мейснер (Meissner C. R.), 15—23.
5) Измерение толщины конденсированных пленок методом многократной интерференции пучка. Скотт (Scott G. David), 24—28.
6) Определение параметров потока жидкости через течи и капилляры. Сантелер, Моллер (Santeler D. J., Moller T. W.), 29—36.
7) Акустический вакуумный манометр. Шварц (Schwarz Helmut J.), 37—38.

Методы и техника получения высокого вакуума

8) Вакуумная система для ускорителя на 30 миллиардов электроновольт. Гулд (Gould C. L.), 39—44.
9) Управление вакуумными насосами эжекторного типа. Блатчли (Blatchley C. G.), 45—51.
10) Пароструйный насос с предварительным кондиционированием. Хикман, Кинселла (Hickman K. C. D., Kinsella J. J.), 52—56.
11) Бустерные насосы, сконструированные по принципу воздуходувок Рута. Нёллер (Nöller), 57—61.
12) Теория и характеристика ротационного компрессора как механического бустерного вакуумного насоса. Ван-Атта (Van Atta C. M.), 62—70.
13) Новое в области механических бустерных вакуумных насосов. Штейнхерц (Steinherz H. A.), 71—73.
14) Измерение скорости откачки. Руфер (Rufer Charles E.), 74—77.
15) Установка для калибровки вакуумных манометров. Ле-Бланк (LeBlanc Joseph A.), 78—81.
16) Ошибка, специфичная для эффузионного манометра Кнудсена, и метод ее исправления. Кук (Cooke N. E.), 82—86.

Контрольно-измерительные и другие приборы и приспособления, используемые в вакуумной технике

17) Термопарные вакуумные манометры с температурной компенсацией и прямым отсчетом в широкой области. Бенсон (Benson James M.), 87—90.
18) Использование тетродов как ионизационных манометров для проверки и оценки их действия. Барбер (Barber G. R.), 91—92.
19) Новые улучшения в вакуумном манометре «Альфатрон». Вакка (Vacca R. H.), 93—100.
20) Применение масс-спектрометра в развитии электровакуумных приборов. Гриссел (Griessel R. W.), 101—106.
21) Новый гелиевый течеискатель с масс-спектрометром. Питерс, Рейбл (Peters John, Raible Franck), 107—109.
22) Течеискатель для производственного контроля (без разрушения образца) герметических оболочек электронных деталей. Шумакер (Schumacher B. W.), 110—113.
23) Упрощенный гелиевый течеискатель с масс-спектрометром. Шарпантье (Charpantier Douglass E.), 114—118.
24) Радиочастотный течеискатель. Муди (Moody R. E.), 119—123.
25) Прецизионные капилляры для калибровки течеискателей. Робертс (Roberts John A.), 124—126.

Вакуумная дистилляция

26) Совместная вакуумная дистилляция с поверхностей вольфрамового нагревателя и его содержимого. Прёйсс (Preuss L. E.), 127—146.
27) Вакуумная дистилляционная колонка с вращающейся лентой. Нестер (Nester R. G.), 147—150.
28) Дистилляционная колонка со щеткой (ершом) для фракционирования в высоком вакууме. Перри (Perry Edmond S.), 151—154.
29) Характеристики лабораторного высоковакуумного дистилляционного оборудования. Бакленд, Фрейтас, Андерсон (Backland J. A., Freitas E. R., Anderson E. A.), 155—160.
30) Молекулярная перегонка нефтяных остатков с помощью центрифугальных дистилляционных колонок. Джонс (Jones W. C.), 161—163.
31) Непрерывная вакуумная дистилляция и ректификация малых количеств. Вильямс (Williams Frederick E.), 164—169.

Применение в металлургии и химии

32) Вакуумная камера для исследования электрической дуги. Джонсон, Ито (Johnson E. W., Itoh F. R.), 170—174.
33) Исследование плавления и рафинирования молибдена и ниобия при помощи процесса дуговой плавки в вакууме. Сэр, Стоф (Sayre E. D., Stoph A. J.), 175—181.
34) Печи для дуговой плавки в вакууме и развитие их конструирования на предприятиях фирмы Гереус. Грубер (Gruber H.), 182—189.
35) Электроннооптические исследования процессов окисления, происходящих в высоком вакууме. Гулбрансен, Андрю (Gulbransen E. A., Andrew K. F.), 190—201.
36) Индукционная плавка в вакууме. Мур (Moore James H.), 202—208.
37) Термодинамика индукционной плавки в вакууме. Пеннингтон (Pennington W. J.), 209—214.
38) Промышленное применение в металлургии высокого вакуума для извлечения водорода из твердого титана. Фадзалари (Fazzalari F. A.), 215—221.

Прочие технические вопросы

39) Применение ударной трубы в исследованиях по газовой динамике. Риттер (Ritter Alfred), 222—225.
40) Устройство и работа ультразвуковой аэродинамической трубы со средой низкой плотности. Маслах (Maslach G. J.), 226—231.

В конце книги помещены некоторые сведения о деятельности Комитета и материалы по терминологии.

А. Сарахов

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Т

У

Ф

Х

Ц

Ч

Ш

Щ

Э

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

nt Co.

63919
64798
64508
AB

AB

b. II,

uts of

& Co

. Co.

Carbon

Energy

s Co.

64614
nt in-

Energy
65354
Anon.

64686,

3
64003

brikes

64616
64936
al Co.

och-
64110
Corp.

65290

64519
z vor-

бусини

бусини

найси

бусини

63989,

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 25/XI. 1967 г. Тираж 4600 Формат бумаги 84×108 1/16 Зак. 2078
Печ. л. 37,86 Бум. л. 11¼ Уч.-изд. л. 78,6

2-я тип. Издат. АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10